

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-146533  
(43)Date of publication of application : 22.05.2002

(51)Int.Cl.

C23C 16/26  
C01B 31/02  
C03C 17/22  
C23C 16/511  
H01J 1/304  
H01J 29/04

(21)Application number : 2000-337203

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 06.11.2000

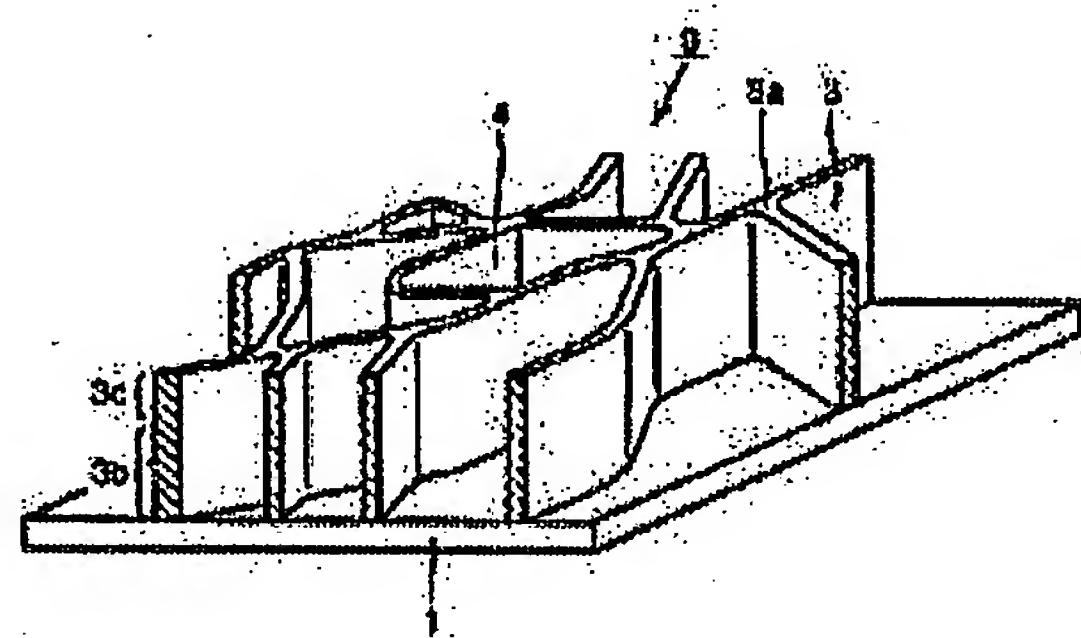
(72)Inventor : HOSONO AKIHIKO  
NAKADA SHUHEI  
KAI MASAAKI

(54) CARBON THIN BODY, METHOD FOR FORMING CARBON THIN BODY, AND FIELD-EMISSION-TYPE ELECTRON SOURCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carbon thin body having a structure with which a planar electron source can be manufactured by a simple method, a method for manufacturing the carbon thin body, and a field-emission-type electron source using the carbon thin body.

SOLUTION: The carbon thin body 9 is the one in a thin-film state having prescribed thickness  $t$  and also having surface and rear surface. Moreover, curved walls 3 are interconnected to form a nearly network structure at least in the part on the surface side 3c from the plane view.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-146533

(P2002-146533A)

(43)公開日 平成14年5月22日(2002.5.22)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 23 C 16/26

C 01 B 31/02

C 03 C 17/22

C 23 C 16/511

H 01 J 1/304

識別記号

101

F I

C 23 C 16/26

C 01 B 31/02

C 03 C 17/22

C 23 C 16/511

H 01 J 29/04

テマコト<sup>\*</sup>(参考)

4 G 0 4 6

1 0 1 Z 4 G 0 5 9

Z 4 K 0 3 0

5 C 0 3 1

審査請求 未請求 請求項の数20 OL (全16頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-337203(P2000-337203)

(22)出願日

平成12年11月6日(2000.11.6)

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 細野 彰彦

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱  
電機株式会社内

(72)発明者 中田 修平

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱  
電機株式会社内

(74)代理人 100064746

弁理士 深見 久郎 (外4名)

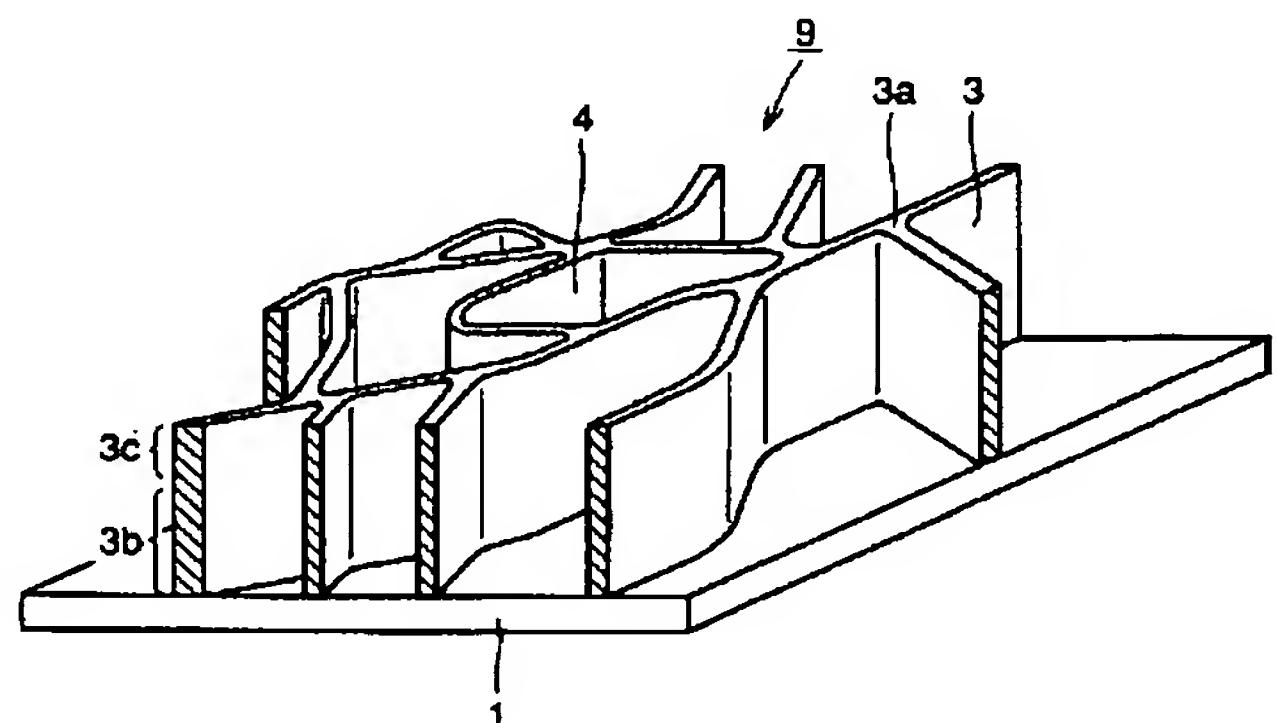
最終頁に続く

(54)【発明の名称】炭素薄体、炭素薄体形成方法および電界放出型電子源

(57)【要約】

【課題】簡便な方法により面状電子源を作製することができる構造を有する炭素薄体、炭素薄体の製造方法、炭素薄体を用いた電界放出型電子源を提供する。

【解決手段】所定厚さtを有し、表面と裏面とを備えた薄膜状の炭素薄体9であって、平面的に見て、少なくとも表面側3cの部分において、曲線状の壁3が繋がって、略網目状構造を形成している。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定厚さを有し、表面と裏面とを備えた薄膜状の炭素薄体であって、平面的に見て、少なくとも表面側部分において、曲線状の壁が繋がって、略網目状構造を形成している、炭素薄体。

【請求項2】 前記曲線状の壁は、平面的に見て、所定空隙部を曲線状におよそ取り囲み、前記空隙部のおよそ周縁部を構成するように配置されている、請求項1に記載の炭素薄体。

【請求項3】 前記炭素薄体は物体面の上に位置し、前記炭素薄体の裏面はその物体面に接し、前記曲線状の壁が、前記物体面から立壁状に立ち上がっている、請求項1または2に記載の炭素薄体。

【請求項4】 前記炭素薄体の前記裏面の側の所定範囲である基部において、前記空隙部が埋められるように連続膜状に形成されている、請求項1～3のいずれかに記載の炭素薄体。

【請求項5】 前記曲線状の壁は、六方晶系の結晶構造を有し、前記六方晶の底面が前記薄膜面に交差する方向に平行に配置されている、請求項1～4のいずれかに記載の炭素薄体。

【請求項6】 前記曲線状の壁の平均厚さが $100\mu m$ 以下である、請求項1～5のいずれかに記載の炭素薄体。

【請求項7】 前記炭素薄体は、薄体の任意の2箇所間で電気的に導通している、請求項1～6のいずれかに記載の炭素薄体。

【請求項8】 前記物体面がガラス基板の表面である、請求項3～7のいずれかに記載の炭素薄体。

【請求項9】 磁場と電磁波とが加えられ、炭素化合物を含む気体から形成されたプラズマを用いて、化学気相成長法によって物体面上に炭素薄体を形成する炭素薄体形成方法であって、

前記磁場と電磁波とが、前記プラズマ中の電子に対する共鳴条件を実質的に満たす、炭素薄体形成方法。

【請求項10】 前記磁場の方向と、前記電磁波の進行方向とが互いに平行で、ともに前記物体面に交差する方向である、請求項9に記載の炭素薄体形成方法。

【請求項11】 前記電磁波がマイクロ波である、請求項9または10に記載の炭素薄体形成方法。

【請求項12】 前記プラズマを形成する原料ガスは炭素含有化合物と水素ガスとを含み、当該原料ガス中の水素ガスの割合が、25%～75%の範囲内にある、請求項9～11のいずれかに記載の炭素薄体形成方法。

【請求項13】 前記物体面がガラス基板の表面である、請求項9～12のいずれかに記載の炭素薄体形成方法。

【請求項14】 前記炭素薄体形成において、前記物体面は $700^{\circ}C$ 以下に加熱される、請求項9～13のいずれかに記載の炭素薄体形成方法。

10

20

30

40

50

【請求項15】 少なくとも表面側部分において、曲線状の壁が繋がり略網目状の構造を有している炭素薄体を、前方に電子を放出する電子放出部材に用いた、電界放出型電子源。

【請求項16】 前記略網目状の構造における前記壁によって囲まれる空隙部の径が、前記壁の高さよりも大きい、請求項15に記載の電界放出型電子源。

【請求項17】 前記炭素薄体に電子を供給するカソード引出し電極と、その炭素薄体から電子を放出させる電界を形成する引出し電極とを備え、前記炭素薄体が前記カソード引出し電極の上に接して前方に位置し、前記引出し電極が、平面的に見て当該炭素薄体に重ならないように、その炭素薄体より前方に位置する、請求項15または16に記載の電界放出型電子源。

【請求項18】 前記炭素薄体に電子を供給するカソード引出し電極と、前記炭素薄体の後方に位置して、その炭素薄体から電子を放出させる電界を後方から形成する背面引出し電極とを備え、

前記背面引出し電極の前方にカソード引出し電極が位置し、そのカソード引出し電極の上に接して前方に前記炭素薄体が位置する、請求項15または16に記載の電界放出型電子源。

【請求項19】 前記カソード引出し電極は前記炭素薄体の周辺部分に限定して配置される、請求項18に記載の電界放出型電子源。

【請求項20】 前記カソード引出し電極は、平面的に見て前記背面引出し電極と重ならないように、その背面引出し電極の外側に位置する、請求項18に記載の電界放出型電子源。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特異な構造を有する炭素薄体、その形成方法およびその炭素薄体を用いた電界放出型電子源に関し、とくに、ディスプレイ装置の電子発生源としての利用が期待される炭素薄体、その形成方法およびその炭素薄体を用いた電界放出型電子源に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 炭素薄体の特異な構造として、従来から、例えばカーボンナノチューブが知られている。カーボンナノチューブは、図25に示すように、先端が閉じられたチューブ状の炭素113が基板102から垂直方向に延びるように形成されている。このカーボンナノチューブは、利用目的を限定して形成されたわけではなく、発見当初は何に利用できるか判明しなかった。しかし、上記のナノチューブを面状に配置することにより、コンパクトで高性能の面状の電界放出型電子源を得ることができるようになった。面状の電界放出型電子源においては、電子源の先端部は鋭くとがっているほうがその先端

部付近に電子を引っ張り出す強い電界が形成されやすい。上記の電界に対する電子放出数の効率の良さを表わす指標として、電界増幅率が用いられる。また、電子放出点となる尖った先端部の密度も高くする必要がある。電界放出型電子源の性能の指標である放出電流（エミッション電流）は、上記電界増幅率と、電子放出点の密度と、電子源面積との積に比例する。上記のエミッション電流は、図26に示す垂直配向カーボンナノチューブのモデル中のカーボンナノチューブの径Wと、カーボンナノチューブの間隔dとを用いてシミュレーションによって精度よく評価することができる。

【0003】このカーボンナノチューブの炭素薄体は、面状電子源としての利用が拡大しているが、その特異な構造のために未知の用途があるものと考えられている。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のカーボンナノチューブは、(a) 基板温度を所定温度以上にしないと形成されない、(b) 形成の際に高価な触媒を必要とする、(c) カーボンナノチューブの構造に起因して、基板への密着力が小さい、(d) 面状電子源として用いる場合、各ナノチューブは電気的に独立しているので、導電性のある基板を用いるか、または、非導電性基板上に導電性膜を形成した後にカーボンナノチューブを形成する必要がある。すなわち、図27に示すように、垂直配向カーボンナノチューブ113に電流や電圧を供給するためには、基板102が絶縁性の場合には、その基板102の上に導電性膜105を堆積し、その上に垂直配向カーボンナノチューブを形成する必要がある。電流や電位は、上記導電性膜105に電流源または電圧源から供給されることになる。

【0005】上記の(a)の基板温度は、たとえば面状電子源に用いる場合、安価なガラス基板を用いることができず、ただでさえ高価なカーボンナノチューブの利用の障害になっている。また、(b)および(d)の欠点も、(a)と同じように、カーボンナノチューブを面状電子源に用いる場合に作製費用を増大させる原因となっている。

【0006】本発明の第1の目的は、簡便な方法により面状電子源を作製することができる構造を有する炭素薄体、その炭素薄体の製造方法およびその炭素薄体を用いた電界放出型電子源を提供することにある。

【0007】また、本発明の第2の目的は、上記の利用に供することができ、かつその他、未知の用途に用いることができる特異な構造の炭素薄体およびその製造方法を発見することにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の炭素薄体は、所定厚さを有し、表面と裏面とを備えた薄膜状の炭素薄体であって、平面的に見て、少なくとも表面側部分において、曲線状の壁が繋がって、略網目状構造を形成してい

る（請求項1）。

【0009】前記炭素薄体は、少なくとも表面側部分において、曲線状の壁が略網目状構造を形成する。このため、電界増幅率は垂直配向カーボンナノチューブには及ばないかもしれないが、電子放出点密度が高いので、電子源全体としては垂直配向カーボンナノチューブよりも高い放出電流を得ることができる。また、この略網目状構造は曲線状の壁が繋がっているので、炭素薄体の各部分は電気的に導通している。このため、垂直配向カーボンナノチューブを電子源に用いる場合のように、導電膜を形成したり、導電性基板を用いたりなどして、炭素薄体の各部分を導通させる必要がない。この結果、簡便に安価な電界放出型電子源を作製することができる。なお、略網目状構造とは、他の部分と連結されないまま、端部となってその略網目状構造のなかに延びている壁の部分を有する場合を含む網目状構造をさす。すなわち、網目状構造であれば、必ずしも端部となってその略網目状構造のなかに延びている壁の部分を有していないなくてもよいし、また端部となってその略網目状構造のなかに延びている壁の部分を有していてもよい。

【0010】また、上記の炭素薄体の構造は、これまで見出されたことがないものであり、その特異な構造のために、上記電界放出型電子源以外の未知の利用分野を有することが期待される。

【0011】上記本発明の炭素薄体では、曲線状の壁は、平面的に見て、所定空隙部を曲線状におよそ取り囲み、空隙部のおよその周縁部を構成するように配置されていることが望ましい（請求項2）。

【0012】カーボンナノチューブは一端が細くなり閉じられているのに対して、上記本発明の炭素薄体においては、曲線状の壁が所定空隙部を略取り囲んでいる。このため、表面側部分の先端の壁の単位面積あたりの密度が高くなり、電界放出型電子源に用いた場合、上記放出電流を高くすることができる。また、厚み方向に流動体を流して炭素薄体を通過させて、フィルタに用いること等が期待される。すなわち、空隙部の径を小さくすることにより、大きな気体分子と小さな気体分子との混合気体を、大きな気体分子の気体と小さな気体分子の気体とに分離するのに用いる可能性もある。なお、「およそ取り囲み」とは、曲線状の壁部分によって完全に取り囲まれている空隙部もあるが、一部取り囲まれずに開放されている空隙部もあることを意味する。

【0013】上記本発明の炭素薄体では、炭素薄体は物体面の上に位置し、炭素薄体の裏面はその物体面に接し、曲線状の壁が、物体面から立壁状に立ち上がっている（請求項3）。

【0014】この構成によれば、炭素薄体を物体面の上に接して形成することができる。したがって、この炭素薄体を、たとえば電界放出型電子源として用いる場合、電界放出型電子源を構成する部材の上に、直接、形成す

ることができる。この場合、この炭素薄体は、物体面の上に曲線状の壁が立つように接触して形成され、垂直配向カーボンナノチューブのように点状接触で形成されることはない。このため、本発明の炭素薄体は、物体面への密着性を垂直配向ナノチューブよりも向上させることができる。なお、上記の物体面は、平面でも曲面でもよいし、種類を問わず各種の基板を用いることができる。

【0015】上記本発明の炭素薄体では、たとえば、炭素薄体の裏面の側の所定範囲である基部において、空隙部が埋められるように連続膜状に形成されている場合がある（請求項4）。

【0016】本発明の炭素薄体では、上記のように基部には空隙部がなく、炭素によって略網目状構造の底部が埋められているものも含まれる。この構造を有する炭素薄体では、炭素薄体の強度が向上し、かつ炭素薄体の面内の電気伝導性が向上する。

【0017】本発明の炭素薄体では、曲線状の壁は、六方晶系の結晶構造を有し、六方晶の底面が薄膜面に交差する方向に平行に配置されていることが望ましい（請求項5）。

【0018】六方晶の結晶構造を有する炭素はグラファイトであり、上記の構成では、曲線状の壁面に平行に六方晶の底面が配置される。グラファイトは、炭素原子が共有結合で結合して網目状に配列され、その網目どうしがファンデルワールス力で結合して積層されている。この網目状の面が、六方晶の底面に平行に配置されている。ファンデルワールス力は比較的弱いため、底面間の間隔は広い。このため、電気伝導や熱伝導は網目内を伝わりやすく、かつ強度的に網目間で分離しやすい。

【0019】上記の炭素薄体の結晶配置の場合、薄体を平面的に複数の領域に機械的に分割することができる。このため、大面積の薄体から小面積の薄体に容易に分離することができる。また、電気伝導性は壁面内において高いので、電界放出型電子源として用いる場合、カソード引出し電極から炭素薄体表面の先端部に電子を供給しやすい。さらに、カソード引出し電極を炭素薄体の一部に接続すれば、炭素薄体の全表面に電子を供給することができる。

【0020】上記本発明の炭素薄体では、曲線状の壁の平均厚さが $100\mu m$ 以下であることが望ましい（請求項6）。

【0021】曲線状の壁の平均厚さが $100\mu m$ を超えると、電界放出型電子源に用いた場合の電界増幅率が低下し、また、電子放出箇所の密度も低下し、したがって、放出電流が低下する。また、上記平均厚さを $50\mu m$ 以下とすると、電界増幅率が増大し、電子放出箇所の密度も十分高いので、より望ましくは $50\mu m$ 以下とする。

【0022】上記本発明の炭素薄体では、薄体の任意の2箇所間で電気的に導通していることが望ましい（請求

項7）。

【0023】上記構成により、この炭素薄体を導体として扱うことができる。このため、電界放出型電子源に用いた場合、カソード引出し電極の形状を小型化することができるので、背面引出し電極によって形成する電界のシールドを抑制できる。この結果、電子の放出密度を薄体の全面にわたって均一化することができる。

【0024】上記本発明の炭素薄体では、物体面がガラス基板の表面とすることができます（請求項8）。

【0025】ガラス基板上に炭素薄体を配置する構成としたことにより、大面積の炭素薄体を安価に形成することができる。このため、たとえば、携帯電話等の携帯端末器やテレビ、パソコン等の表示装置への利用が容易化される。

【0026】本発明の炭素薄体形成方法は、磁場と電磁波とが加えられ、炭素化合物を含む気体から形成されたプラズマを用いて、化学気相成長法によって物体面上に炭素薄体を形成する炭素薄体形成方法である。この炭素薄体形成方法では、磁場と電磁波とが、プラズマ中の電子に対する共鳴条件を実質的に満たしている（請求項9）。

【0027】上記構成により電子は、電磁波からエネルギーを吸収し、磁場の周りにらせん運動を行いながら緩和過程を繰り返し、炭素イオンにも運動エネルギーを与える。運動エネルギーを与えられた炭素イオンも磁場の周りをらせん運動しながら、物体面上に導かれる。電子のらせん運動の軸が物体面に交差する方向に沿っていれば、電子の運動量の物体面に垂直な成分は小さいので、物体面に衝突して物体面を損傷することが避けられる。

【0028】このため、物体表面が適度に励起された状態において適度に運動エネルギーを得た炭素イオンが吸着され適度に移動するので、六方晶系の底面が物体面に立つようにグラファイトが成長する。すなわち、共有結合が物体面に沿って形成されるのではなく、物体面に交差する方向に沿って形成される。

【0029】上記のように、電子に対する共鳴条件が満たされない場合には、物体面には、ダイヤモンド状炭素（DLC:Diamond Like Carbon）やダイヤモンドの薄膜が形成される。すなわち、共有結合によって結合された炭素が物体面に沿って形成される。

【0030】上記の本発明の炭素薄体形成方法によれば、磁場中心から物体面にいたるまでの時間、または磁場中心から物体面にいたる距離が重要となる。この間に、電子が電磁波から吸収したエネルギーを緩和過程を通じて炭素イオンが適度に得るからである。したがって、上記本発明の炭素薄体形成方法では、上記電子に対する共鳴条件以外には、（a）磁場中心から物体面にいたる距離、（b）物体（基板）温度、（c）物体（基板）バイアス電圧、（d）反応ガスとしての炭素含有物と水素ガスとの混合比、等が重要な制御因子となる。

【0030】なお、上記の電子に対する共鳴条件は、電子のサイクロトロン運動の共鳴条件式である次の式によって表わすことができる。電磁波の周波数 $\omega$ 、磁場の磁束密度 $B$ 、電子の電荷 $e$ 、電子の質量 $m_e$ とするとき、 $\omega = (e \cdot B) / m_e$ 、と表わすことができる。しかしながら、磁場の磁束密度は場所的に不均一であるので、上記の電磁波の周波数がずれても、どこかの場所で電子に対する共鳴条件を満たしており、上記本発明の炭素薄体を形成することができる。したがって、プラズマのどこかの位置で電子に対する共鳴条件が満たされれば、本発明に該当する。

【0031】上記本発明の炭素薄体形成方法では、たとえば磁場の方向と、電磁波の進行方向とが互いに平行で、ともに物体面に交差する方向とすることが望ましい（請求項10）。

【0032】上記の構成により、炭素原子（イオン）が物体面に適切な方向および大きさの運動量をもって吸着され、上記配向を有するグラファイトを堆積し、上記の略網目状の壁構造を形成することができる。

【0033】上記本発明の炭素薄体形成方法では、電磁波として、たとえば、マイクロ波を使用するのが望ましい（請求項11）。

【0034】電子に対する共鳴条件において、電磁波の周波数と磁場の強度とは比例関係にある。すなわち、電磁波の周波数を高くすると、共鳴条件を満たすためには、それに応じて磁場の強度も高くする必要がある。マイクロ波の周波数において、電子が共鳴するために必要な磁場の強さは、他の装置に起因する磁場等とは歴然と相違する高い磁場ではあるが、通常の電磁石または永久磁石を用いて形成されるレベル範囲の磁場なので、上記炭素薄体形成装置を安価で小型なものとすることができます。なお、上記のマイクロ波は、波長域 $5 \times 10^{-1}$  m～ $1 \times 10^{-4}$  mの電磁波をさす。また、マイクロ波の導入等の取扱いも、導波管等の周知のものを用いて容易に行うことができる。

【0035】上記本発明の炭素薄体形成方法では、プラズマを形成する原料ガスは、たとえば、炭素含有化合物と水素とを含み、当該原料ガス中の水素ガスの割合を、25%～75%の範囲内とすることが望ましい（請求項12）。

【0036】炭素含有化合物は、マイクロ波と磁場とによってプラズマ状態とされてもよいし、また放電によりプラズマ状態とされてもよい。このプラズマ中で炭素は、炭素イオンまたは炭素含有分子イオンの形態で存在し、物体面上付近で電子のやり取りをして、グラファイトを形成してゆく。水素はグラファイト中に取り込まれることはあっても抜けやすく、また、酸素等の他の不純物と結合して排気されるので、還元作用を有しグラファイトを保護する。このため、通常の純度の炭素含有化合物と水素とを用いて、高純度で結晶性に優れたグラファ

イトを形成することができる。水素ガスの割合が25%未満では略網目状の壁の構造の炭素薄体が形成されず、また水素ガスの割合が75%では炭素が基板に吸着されず、どのような形態の炭素膜も形成されなくなる。略網目状の壁の構造の炭素薄体を安定して得るためには、上記水素の割合は35%～65%とすることがよりいっそう望ましい。

【0037】上記本発明の炭素薄体形成方法では、物体面としてガラス基板の表面を用いることができる（請求項13）。

【0038】上記の薄体形成方法では、炭素薄体は、通常、加熱された基板上に形成される。上記本発明の炭素薄体形成方法では、基板の加熱温度を低くしても所定のグラファイトを形成することができるので、従来法よりも基板加熱温度を低くすることができる。このため、たとえば700°Cを超え800°C程度までの温度範囲の加熱処理に耐えられない物体面を700°C程度以下に加熱して、その物体面に所望のグラファイトを形成することが可能となる（請求項14）。この結果、物体面として、たとえば安価な基板を用いることにより、大面積の炭素薄体を安価に形成することができる。ガラス基板を用いて、加熱温度をさらに低く、たとえば600°C以下に加熱してもよい。この場合には、磁場中心から基板までの距離が所定範囲内に入るように管理することが必要である。基板加熱温度を600°C以下に加熱して所望のグラファイトを形成できれば、汎用的な安価なガラス基板を用いることができる。この結果、大面積の炭素薄体を安価に形成でき、大画面のディスプレイ装置用の電界放出型電子源を安価に提供することが可能になる。

【0039】本発明の電界放出型電子源は、少なくとも表面側部分において、曲線状の壁が繋がり略網目状の構造を有している炭素薄体を、前方に電子を放出する電子放出部材に用いている（請求項15）。

【0040】電界放出型電子源では、電子源の前方に電子を放出させるための電界を形成する。この電界に引っ張られて、電子源の表面から前方に電子が放出されるが、電子源の表面がとがった形状ほど効率よく多くの電子が放出される。本発明の電界放出型電子源では、曲線状の壁が繋がって略網目状の構造を呈しているので、壁の先端から効率よく電子を放出することができる。この略網目状の壁は、電界放出型電子源の全表面にわたって均一に形成され、しかも、上記炭素薄体はすべての位置が導通状態にある。このため、上記電界放出型電子源の1箇所に電気接続して所定の電位にすることにより、炭素薄体のすべての位置で同じ電位とすることができます。この結果、ディスプレイ装置用電界放出型電子源として用いた場合、導電用膜を新たに形成することなく、または導電基板を用いることなく、均一な表示をコンパクトな構造で安価に得ることが容易である。

【0041】上記本発明の電界放出型電子源では、略網

目状の構造における壁によって囲まれる空隙部の径が、壁の高さよりも大きいことが望ましい（請求項16）。

【0042】空隙部の径が小さく壁の高さ（炭素薄体の厚さ）よりも短いと、電子を引き出すための適切な電界が壁の先端にかけることができない。このため、壁の間隔を上記のように大きくすることにより、電子を壁先端から引き出しやすくして有効な電界放出型電子源として用いることができる。なお、「空隙部の径」は略綱目状の構造を平面的に見て、空隙部の平均的な径をさす。

【0043】上記本発明の電界放出型電子源では、炭素薄体に電子を供給するカソード引出し電極と、その炭素薄体から電子を放出させる電界を形成する引出し電極とを備え、炭素薄体が、たとえばカソード引出し電極の上に接して前方に位置し、引出し電極が、平面的に見て、当該炭素薄体に重ならないように、その炭素薄体より前方に配置するのがよい（請求項17）。

【0044】上記のように、引出し電極を炭素薄体の周囲の外側前方に配置することにより、炭素薄体の表面部に電子を引っ張り出す電界を形成し、その引っ張り出された電子の前方への運動への障害となることがない。また、上記の炭素薄体の表面部では、曲線状の壁が略綱目状に入り組んで配置されているので、上記電界に対する電子の放出数の効率の良さの指標である電界增幅率を高くすることができ、低い電界により高い電子放出数を得ることが可能となる。

【0045】上記本発明の電界放出型電子源では、炭素薄体に電子を供給するカソード引出し電極と、炭素薄体の後方に位置して、その炭素薄体から電子を放出させる電界を後方から形成する背面引出し電極とを備え、背面引出し電極の前方にカソード引出し電極が位置し、そのカソード引出し電極の上に接して前方に炭素薄体が位置する配置としてもよい（請求項18）。

【0046】上記のように、炭素薄体の背後に配置した背面引出し電極を設けることにより、引出し用電界が背後から前方へと形成される。このため、引出し用電界が炭素薄体の周辺部に限定される程度が緩和され、炭素薄体の中央部にも電界がかかるようになる。この傾向は、炭素薄体のサイズが小さいほど顕著になり、炭素薄体の外周前方に引出し電極を設けるよりも、電子の放出位置が炭素薄体の周辺部に限定されなくなる。このため、比較的均一性に優れた画面の明るさを得ることができる。

【0047】上記本発明の電界放出型電子源では、カソード引出し電極は炭素薄体の周辺部分に限定して配置される（請求項19）。

【0048】カソード引出し電極は導体なので、その後に配置された背面引出し電極によって形成された電界をシールドしてしまう。このため、上記電界は、カソード引出し電極の外周部を背後から回り込んで炭素薄体の表面に引き出し電界を形成する。この場合、炭素薄体の周辺部の電界が高くなり、中央部の電界は低くなる傾向

となる。上記したように、炭素薄体の一部に所定電位を印加すれば、全薄体の電位は同電位となるので、カソード引出し電極を炭素薄体の周辺部に局在させることができ。このため、背面引出し電極によって形成される電界を、カソード引出し電極によって、その局在する部分を除いて、シールドされないようにすることができる。この結果、炭素薄体からの電子放出が全表面にわたって均一化される。なお、上記炭素薄体の根元部に連続膜が形成されている場合は、この連続膜によって引出し用電界がシールドされてしまうので、炭素薄体は連続膜を有しないほうが望ましい。さらに、略綱目状の構造における壁によって囲まれる空隙部の径は、上述のように壁の高さよりも大きいことが望ましい。

【0049】上記本発明の電界放出型電子源では、カソード引出し電極は、炭素薄体に交差する方向に沿って見て、背面引出し電極と重ならないように、その背面引出し電極の外側に配置することが望ましい（請求項20）。

【0050】上記構成により、炭素薄体に交差する方向に沿って見て、背面引出し電極とカソード引出し電極とが重なることがないので、炭素薄体の表面側に電子を引っ張り出す電界を直接的に形成することができる。このため、カソード引出し電極によって局所的にもシールドされることなく、全表面を均一化することができる。この構成の場合にも、上記炭素薄体の根元部に連続膜が形成されていると、この連続膜によって引出し用電界がシールドされてしまうので、炭素薄体は連続膜を有しないほうが望ましい。さらに、略綱目状の構造における壁によって囲まれる空隙部の径は、壁の高さよりも大きいことが望ましい。

### 【0051】

【発明の実施の形態】次に図面を用いて、本発明の実施の形態について説明する。

【0052】（実施の形態1—炭素薄体—）図1は、本発明の実施の形態1における炭素薄体を斜め上方からSEM (Scanning Electron Microscopy) により倍率2万倍で観察した模式図である。炭素薄体9の表面部において、曲線状の壁3aが開口部（空隙部）4をおよそ取り囲むように形成されている。開口部4は完全に曲線状の壁によって取り囲まれているものもあるが、一部開放状態で、完全に取り囲まれていないものもある。

【0053】また、図2は、成長方向に平行な断面を有する炭素薄体の当該断面部および表面部を斜め上方から観察した倍率5千倍のSEM像の模式図である。略綱目状壁3は、基板1にその基部3bを接して基板1からほぼ垂直方向に成長し、その厚みtが形成されている。基部3bと表面部3cとは、その形態に大きな相違は認められないが、基部3bのほうが略綱目状壁の密度が高いように見える。しかし、それほど明確に認められるわけではない。また、表面部3cの側には、上記略綱目状壁

3によっておよそ取り囲まれている開口部（空隙部）4が認められる。この開口部4が基部3bを経て基板にまで連続しているかどうかは明確ではない。

【0054】略網目状壁は、基板面に交差する方向に沿って成長しているが、この方向は基板面にほぼ垂直な方向である。炭素薄体9を構成する炭素原子は黒鉛と同様の六方晶系の結晶構造を有していることが、透過型電子顕微鏡（TEM）観察およびラマン散乱の測定から確認されている。さらに、この六方晶系の結晶は、そのc軸方向を基板表面に略平行になるように配置されていることも確認されている。

【0055】図3は、上記図1および図2に示した炭素薄体9の模式的な斜視図である。このような略網目状壁によって構成される炭素薄体9では、基板1と接する基部3bの部分が曲線状の場合が多く、垂直配向したカーボンナノチューブにおける点状接触とは異なる。このため、接触面積は単純な直線よりも大幅に増大し、密着強度の増大は点状接触のカーボンナノチューブよりも非常に高くなっている。電界放出型電子源として用いた場合、略網目状壁の表面先端における厚さが薄く、尖った刃先のようになっているほうが電界增幅率は高くなる。また、上記の略網目状壁の先端部3aは、略網目状に入り組み曲線状なので、垂直配向カーボンナノチューブよりも非常に高い電子放出点の密度を得ることができる。

【0056】従来の垂直配向カーボンナノチューブを面状の電子デバイスとして使用する場合、個々のカーボンナノチューブは孤立して形成されている。全てのカーボンナノチューブに電圧または電流を供給するためには、導電性を有する基板を用いるか、または図27に示すように、絶縁性基板上に導電性薄膜を形成する必要があった。しかし、図4に示すように、本発明の実施の形態1における炭素薄体を用いると、各部分は曲線状の壁により連続しているので、絶縁性基板1の上に形成しても、炭素薄体3の一部に、電流または電圧源36から電流または電圧を供給することにより、炭素薄体全体に電流または電圧を供給することが可能となる。

【0057】（実施の形態2－炭素薄体の形成－）本発明の実施の形態2における炭素薄体形成方法では、炭素薄体は、プラズマCVD法により、より好ましくは電子サイクロトロン共鳴法（ECR-P CVD法）により形成される。反応ガスは炭素含有化合物気体と水素との混合気体であり、炭素含有化合物気体としては、メタン、エタン、アセチレン等の炭化水素化合物、メタノール、エタノール等の酸素含有炭化水素化合物、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、二酸化炭素およびこれらの混合物である。これらの反応ガスの混合比、ガス圧、基板バイアス電圧等の条件を適切に選択することにより、基板温度400～700℃の範囲において、基板上に略網目状壁炭素薄体を形成することができる。この本発明における略網目状壁炭素薄体の上記製造方法では、従来

の垂直配向カーボンナノチューブの製造において必要とされる下記の装置や原料を必要としない。（a）触媒であるFe、Ni等の超微粒子、（b）専用の電界印加型プラズマCVD装置、（c）700℃を超える基板温度。

【0058】一方、本発明の実施の形態2における炭素薄体形成方法では、触媒は必要なく、汎用のECR（Electron Cyclotron Resonance）-PCVD（Plasma Chemical Vapor Deposition）装置を用いて、600℃以下の基板温度を採用することができる。このため、安価なガラス基板を用いて、上記略網目状壁炭素薄体を成長させることができるとなる。

【0059】図5は、本発明の実施の形態2を実施するために用いられるECR-PCVD装置の構成概略図である。真空チャンバ37内に基板ホルダー38が設置しており、基板1はこの基板ホルダー38に搭載される。基板ホルダー38の内部には基板加熱用のヒータ39が配置され、ヒータ用電源30によって基板1の加熱ができるようになっている。さらに基板1には、基板バイアス用電源11により任意のバイアス電圧が加えられるようになっている。また、基板ホルダー38は移動可能となっており、電磁石12によって生じる磁界の中心から基板1までの距離を変化させることができ機構を有している。

【0060】真空チャンバ37には反応ガス源14、真空排気装置13、プラズマ発生室15が接続されている。さらに、このプラズマ発生室15にはマイクロ波発生装置17が接続されており、マイクロ波発生装置17により発生するマイクロ波16と電磁石12によって生じる磁界とにより、プラズマ発生室15内に反応ガスの電子サイクロトロン共鳴プラズマが発生する。電子に対する共鳴条件は、電磁波の周波数 $\omega$ 、磁場の磁束密度B、電子の電荷e、電子の質量 $m_e$ とするとき、 $\omega = (e \cdot B) / m_e$ 、と表わすことができる。しかしながら、磁場の磁束密度は場所的に不均一であるので、上記の電磁波の周波数がずれても、どこかの場所で電子に対する共鳴条件を満たしており、上記本発明の炭素薄体を形成することができる。したがって、プラズマのどこかの位置で電子に対する共鳴条件が満たされれば、本発明に該当する。この電子サイクロトロン共鳴プラズマを真空チャンバ内の基板1上に導くことにより、基板1上に略網目状壁炭素薄体を形成することができる。

【0061】基板上に形成される炭素薄体の壁の間隔や壁の厚み等の構造に関しては、その他の制御因子である基板温度、基板バイアス電圧、反応ガス比等の成膜条件を変えることにより、制御することができる。下記の実施例において、成膜条件を変化させて壁の間隔が異なる略網目状壁炭素薄体を形成した例を示す。壁の間隔に関しては、実際の炭素薄体では壁が略網目状に入り組んでいるため、厳密に求めることができない。このため、上

記炭素薄体をSEMによって表面を観察し、表面（先端部）において、 $3\text{ }\mu\text{m}\times 3\text{ }\mu\text{m}$ の四辺形領域に存在する、略網目状壁におよそ取り囲まれた開口部の数を調査した。この開口部数が多いほど壁の間隔は狭くなる。

【0062】また、下記の実施例1～4では、炭素含有化合物としてメタンを用いたが、他の種類の炭素含有化合物を用いても略網目状壁炭素薄体を形成することができる。略網目状壁炭素薄体が形成される作製条件の範囲は、炭素含有化合物の種類によって少しずつ異なる。したがって、下記のメタンを用いて略網目状壁炭素薄体を形成する場合と、他の種類の炭素含有化合物を用いた場合とでは、略網目状壁炭素薄体の作製条件は相違する。

【0063】（実施例1）図6に、本発明の実施例1における略網目状壁炭素薄体の上記開口部数に及ぼす基板温度の影響を示す。この実施例1では、磁界中心から395mm離れた位置に基板を配置し、反応ガスであるメタンガスと水素ガスとの比を1:2とし、トータルガス圧 $5\times 10^{-4}\text{ Torr}$ 、基板バイアス電圧0V、マイクロ波パワー1kW、成膜時間2時間の条件下で成膜を行った。

【0064】図6によれば、基板温度600°C未満の場合には、基板上には略網目状壁炭素薄体は言ふに及ばず、炭素系の薄膜は形成されない。600°C以上の基板温度では略網目状壁炭素薄体が形成され、その開口部数は基板温度上昇にともない増大し、壁の間隔が短くなる。

【0065】（実施例2）本発明の実施例2では、基板を磁界中心から240mm離れた位置に配置し、他の条件は実施例1と同様にした。すなわち、反応ガスであるメタンガスと水素ガスとの比を1:2とし、トータルガス圧 $5\times 10^{-4}\text{ Torr}$ 、基板バイアス電圧0V、マイクロ波パワー1kW、成膜時間2時間の条件下で成膜を行った。図7は、本発明の実施例2における略網目状壁炭素薄体の開口部数の基板温度依存性を示す図である。

【0066】図7において、基板温度400°C未満の場合には、略網目状壁炭素薄体は形成されず、直径が100nm程度の垂直配向カーボンナノチューブに近似した構造が形成される。基板温度400°C以上では、略網目状壁炭素薄体が形成され、さらに基板温度の上昇に伴い開口部数が増大し、略網目状壁の間隔が狭くなってくる。実施例1と比較することにより、基板位置の磁界中心からの距離を変え、当該距離を調整することにより、略網目状壁炭素薄体を形成する基板温度を低減することが可能となる。このため、一層安価なガラス基板を用いることができる600°C以下の基板温度を採用することが可能となる。

【0067】図8に、本発明の実施例2において形成された略網目状壁炭素薄体における壁の平均的な厚みの基板温度依存性を示す。図8によれば、壁の厚みは基板温度の上昇につれて薄くなる傾向にある。図7および図8

によれば、壁の間隔が短くなるほど壁の厚みが薄くなることが分る。略網目状壁炭素薄体におけるこの形態的特徴は、作製条件を変えた場合でも成立する。

【0068】（実施例3）本発明の実施例3では、磁界中心から395mm離れた位置に基板を配置し、反応ガスであるメタンガスと水素ガスとの比を1:2とし、トータルガス圧 $5\times 10^{-4}\text{ Torr}$ 、基板温度700°C、マイクロ波パワー1kW、成膜時間2時間の条件下で、基板バイアス電圧を変化させて成膜した。図9に、略網目状壁炭素薄体の開口部数の基板バイアス電圧依存性を示す。

【0069】図9によれば、基板バイアス電圧が-70V未満では、略網目状壁炭素薄体は形成されず、代わりに炭素系の平坦連続膜が形成される。基板バイアス電圧が-70~-50Vの範囲内では、略網目状壁炭素薄体と平坦連続膜とが混在する遷移領域がある。この領域では、図10に示すように、基部3bにおいて、開口部4を埋めように平坦な連続膜的な部分5が形成されている。この図10に示すような形態を有する炭素薄体も本発明の対象に含まれることは言うまでもない。基板バイアス電圧が-50V~+70Vの領域では、略網目状壁炭素薄体が形成され、基板バイアス電圧の増大につれて開口部4の数は減少し、壁の間隔が広くなる傾向にある。基板バイアス電圧が+70Vを超える領域では、基板上に何も形成されない。

【0070】（実施例4）本発明の実施例4では、磁界中心から395mm離れた位置に基板を配置して、トータルガス圧 $10^{-4}\text{ Torr}$ 台、基板温度700°C、基板バイアス電圧0V、マイクロ波パワー1kW、成膜時間2時間の条件下で、反応ガス中の水素ガスの比率を変えて成膜した。図11に、略網目状壁の炭素薄体の開口部数に及ぼす反応ガス中の水素比率の影響を示す。

【0071】水素ガスの比率が25%未満の範囲内では、略網目状壁の炭素薄体は形成されず、代わりに炭素系の平坦連続膜が形成される。水素ガスの比率が25%~35%の範囲内では、略網目状壁の炭素薄体と平坦連続膜とが混在して形成される遷移領域があり、上述の図10のような炭素薄体が形成される。水素ガス比率が35%~80%の範囲内では、略網目状壁の炭素薄体が形成される。開口部数は、水素ガス比率が増大するほど減少し、壁の間隔が広くなる傾向にある。水素ガス比率が80%を超える範囲では、基板上には何も形成されなくなる。

【0072】（実施の形態3—電界放出型電子源—）本発明の実施の形態3では、上記の略網目状壁の炭素薄体を微小電界放出型電子源に用いた例について説明する。微小電界放出型電子源としては、従来はMoやSiのスピントタイプ電子源が利用されていたが、近年、低電圧動作および放出電流の安定性が期待できる炭素系の電界放出型電子源が開発されている。これらの炭素系の微小

電界放出型電子源のうちで、垂直配向カーボンナノチューブは、カーボンナノチューブの先端の曲率半径がきわめて小さく、低電圧動作が期待されている。しかしながら、垂直配向カーボンナノチューブでは、カーボンナノチューブの密度の制御がきわめて困難である。垂直配向カーボンナノチューブを形成するためには、一般的に、触媒となるFe、Ni等の金属超微粒子を必要とする。この金属超微粒子の分散状態によって垂直配向カーボンナノチューブの密度が決定されるが、この金属超微粒子を制御性よく分散させることは、非常に難しい。

【0073】一方、本発明の略網目状壁の炭素薄体は、上記実施例1～4に示したように、略網目状壁の炭素薄体の壁の間隔や壁の厚みは、成膜条件によって制御性よく変えることができる。本発明の炭素薄体を電界放出型電子源として用いた場合の利点を示すために、電界增幅率を求めるシミュレーションを行った。図12は、本発明の炭素薄体を単純化したモデルを示す斜視図である。厚さwの平坦な立壁3sが、間隔dで平行に配列されている。一方、従来の垂直配向カーボンナノチューブを、チューブ径wのチューブが間隔dで規則配列しているシミュレーションモデルとした(図26)。

【0074】電界放出型電子源においては、電子は電子源の先端より先端付近の電界によって引き出される。この先端付近の電界は、電子源の先端の形状や配列等によって決定される增幅率を乗じた分だけ外部印加電界より増倍される。一般的には、電子源の先端部の構造が鋭くとがって曲率半径が小さく、かつ、そのようなどがった部分の密度が疎のほうが電子源の先端部での增幅率は大きくなる。図13に、垂直配向カーボンナノチューブおよび略網目状壁の炭素薄体の規格化ピッチと電界增幅率との関係を示す。この規格化ピッチは、上記カーボンナノチューブまたは略網目状壁の間隔dをそれぞれの径または壁の厚みで規格化(除した)値である。この図13から下記のことが分る。(a)電界增幅率は、垂直配向カーボンナノチューブのほうが大きい。(b)両者ともピッチが大きくなるにしたがい電界增幅率は単調に増大する。(c)増加の割合(勾配)は、垂直配向カーボンナノチューブのほうが大きい。

【0075】(a)の垂直配向カーボンナノチューブのほうが電界增幅率が大きい理由は、カーボンナノチューブの先端が非常に小さい点であるのに対して、本発明の炭素薄体では略網目状壁の先端が線状であることにあら。このため、上記の電子源の先端の単位面積あたりの電子放出量は、電界增幅率の大きいカーボンナノチューブのほうが大きくなる。一方、電子源からの放出電流は、上記先端の単位面積あたりの電子放出量と先端部の総面積との積によって決まる。

【0076】図14に、上記構造体の規格化ピッチと単位面積あたりの放出電流の関係を示す。図14より、つぎのことが分る。(a)垂直配向カーボンナノチューブ

では規格化ピッチが100まで、また、略網目状壁の炭素薄体では規格化ピッチが50まで、それぞれ放出電流が増大する。この範囲では、図13に示すようにピッチが広くなるにしたがって先端での電界增幅率が増大するので、上記のように放出電流が増大する。(b)さらにピッチが広くなると放出電流は減少する傾向を示す。これは、ピッチが広くなるにしたがい単位面積中に占める先端部分の面積の割合が減少することに起因している。すなわち、電子放出部の面積の減少の割合が、先端部での電界增幅率の増大の割合を上回ってくるためである。

(c)すべてのピッチ領域で、略網目状壁の炭素薄体のほうが、垂直配向カーボンナノチューブよりも放出電流は大きい。これは、電界增幅率は、略網目状壁の炭素薄体のほうが小さいが、放出部が点状であるカーボンナノチューブよりも線状である略網目状壁の炭素薄体のほうが、全体的には放出面積が大きいことに起因している。

【0077】上記のように、略網目状壁の炭素薄板のほうが形状制御が容易であり、電界放出型電子源として用いた場合、多くの電流を得ることができる。つぎに、下記実施例5～9により、上記実施の形態3について、すなわち略網目状の壁を有する炭素薄体を用いた電界放出型電子源の作製結果について説明する。

【0078】(実施例5) 図15は、本発明の実施例5における2極構造によるエミッション電流測定装置を示す概略構成図である。この中の略網目状壁の炭素薄体は、次の通りである。n型シリコンウエハ(比抵抗0.03Ωcm)を基板1とし、ECRプラズマCVD法により磁界中心から395mm離れた位置に基板を配置した。反応ガスであるメタンガスと水素ガスとの比を1：2、トータルガス圧 $5 \times 10^{-4}$ Torr、基板温度700℃、マイクロ波パワー1kW、基板バイアス電圧0V、成膜時間2時間の条件により、略網目状壁の炭素薄体を形成した。この略網目状壁の炭素薄体9を電子放出源に用いて、図15に示す2極構造を作製した。略網目状壁の炭素薄体9が形成されたシリコンウエハ1と、対向電極21が形成されたガラス基板20との間の距離は150μmである。このガラス基板20には、引出し電極と放出電子を捕捉するアノード電極とを兼ねたITO(Indium Tin Oxide)膜21が形成されている。この2極構造において引出し電圧を変化させて放出電流(エミッション電流)の測定を行った結果を図16に示す。

【0079】図16によれば、直流電源によりITO膜に電圧を印加すると約0.8kVから炭素薄体から電子放出が生じ、引出し電圧の増加にともない放出電流は急激に増大する。引出し電圧が約1.7kVのとき、250μAを超える高いエミッション電流が得られる。この電圧電流特性(VI特性)をF-N(Fowler-Nordheim)プロットするとほぼ直線にのることから、この略網目状壁の炭素薄体からの電子放出が電界放出であることが確認された。

【0080】(実施例6) 電界放出型電子源においては、電子を引き出すのに必要な電圧は低いほうが望ましい。そのためには、電子を引き出すための引出し電極と、電子を捕捉するアノード電極とを分離して、引出し電極を電子放出部(カソード)に近づけた構造をとることが望ましい。この構造をとると、電子源は、カソード電極と引出し電極との2極構造となる。図17は、本発明の実施例6における2極構造電子源の構成断面図である。また、図18は、図17の2極構造電子源の部分断面斜視図である。

【0081】図17および図18によれば、基板1上に電子放出部(カソード)である略網目状壁の炭素薄体9に電子を供給するためのカソード引出し電極24が形成されており、このカソード引出し電極24上的一部分に炭素薄体9が形成されている。さらに、この炭素薄体9を取り囲むように、カソード引出し電極上、またはカソード引出し電極が形成されていない領域では基板上に、絶縁膜23が形成され、この絶縁膜23上に引出し電極25が形成されている。このような構造において、引出し電極用電源26により引出し電極に適切な正電位を印加すると、炭素薄体9の略網目状の壁の先端に電界が形成され、その先端部から電子が放出される。この放出電子は、引出し電極25に正電圧が印加されることによって生じる電界によって起こるので、電界が強い炭素薄体の略網目状壁の端部のほうが電子放出量は多く、中央部に近いほど電子放出量は少なくなる。

【0082】(実施例7) 図19は、本発明の実施例7における2極構造電子源の構成断面図である。また、図20は、図19の2極構造電子源の部分断面斜視図である。図19によれば、基板1上に背面引出し電極27が形成されており、さらにこの背面引出し電極27を覆って絶縁膜23が形成されている。この絶縁膜23上には、電子放出部である略網目状壁の炭素薄体9に電子を供給するカソード引出し電極24が積層されている。この構造において、引出し電極用電源28より背面引出し電極27に適切な正電位を印加すると、炭素薄体9の略網目状壁の表面先端部に、絶縁膜23を介した電界が形成され、この先端部から電子が放出される。この電子放出は、正電位の背面引出し電極27が形成した電界によって引き起こされる。この電界は、カソード電極の端部で強く、カソード引出し電極によって遮蔽される中央部に近いほど弱くなるので、電子放出量は電界の強さに比例して、カソード電極の端部が多く、中央部に近いほど少なくなる。

【0083】(実施例8) 図21は、本発明の実施例8における2極構造電子源の構成断面図である。また、図22は、図21の2極構造電子源の断面斜視図である。図21および図22によれば、上記2極構造電子源では、基板1上に背面引出し電極27が形成され、その背面引出し電極27を覆うように絶縁膜23が成膜されて

いる。カソード電極を構成する略網目状壁の炭素薄体9は、この絶縁膜の上に形成される。この略網目状壁の炭素薄体の一部と絶縁膜との間には、略網目状壁の炭素薄体に電子を供給するためのカソード引出し電極24が設けてある。このカソード引出し電極24は、絶縁膜23を介して背面引出し電極27の前方に配置される。

【0084】この構造において、引出し電極用電源28により背面引出し電極27に適切な正電位を印加すると、炭素薄体9の略網目状壁の表面先端に、絶縁膜23を介して電界が形成され、この電界によって上記先端部から電子が放出される。この構造では、実施例7と同様に直下にカソード引出し電極24がある部分cでは、カソード引出し電極24によって電界が遮蔽されるので、この部分cにおける電子放出量は、上記遮蔽がない端部aでの放出量より少なくなる。図21に示す2極構造電子源では、実施例7と比較すると、カソード引出し電極24が領域cの直下に局在し、中央部には配置されないので、カソード電極中央部bでも端部cと同程度の強さの電界を形成することができる。さらに、炭素薄体9が良好な導電性を有するので、カソード中央部は、直下にカソード引出し電極24がなくても、カソード引出し電極24から電子が供給される。このため、カソード電極中央部bにおいても、端部aと同程度の電子放出を生じさせることができる。このため、実施例7の2極構造電子源と比較すると、本実施例8の2極構造電子源では、電子源全体から放出される放出電子量が増大し、かつ電子放出の均一性を向上させることができる。

【0085】(実施例9) 図23は、本発明の実施例9における2極構造電子源の構成断面図である。また、図24は、図23の2極構造電子源の断面斜視図である。図23および図24によれば、本実施例9の2極構造電子源では、基板1上に背面引出し電極27が形成され、その背面引出し電極27を覆って絶縁膜23が形成され、この絶縁膜23上にカソード電極を構成する略網目状壁の炭素薄体9が形成されている。この炭素薄体9の一部と絶縁膜23との間には炭素薄体9に電子を供給するためのカソード引出し電極24が設けられている。このカソード引出し電極24は、平面的に見て、背面引出し電極と重ならないように配置されている。

【0086】この構造によれば、背面引出し電極用電源28により背面引出し電極27に適切な正電位を印加すると、炭素薄体9の略網目状壁の表面先端付近に絶縁膜23を介して電界が形成され、この先端部から電子が放出される。本実施例9では、実施例7および実施例8と異なり、背面引出し電極27の前方にカソード引出し電極24が配置されていないので、背面引出し電極27に正電位を印加して形成される絶縁膜23を介した電界は、遮蔽されることがない。このため、上記の電界は、略網目状壁の炭素薄体9の全体の表面先端に同じように形成される。また、実施例8の場合と同様に、電子はカ

ソード引出し電極24から炭素薄体9の全体に供給されるので、直下にカソード引出し電極24がない領域からも電子放出が生じる。

【0087】上記のように、本実施例9の2極構造電子源では、カソード電極を構成する略網目状壁の炭素薄体9では、全体の表面先端に電界が同じように形成され、電子の供給も十分なされるので、実施例7および実施例8の電子源よりも電子放出量が増し、電子放出の均一性が向上する。

【0088】上記において、本発明の実施の形態について説明を行ったが、上記に開示された本発明の実施の形態は、あくまで例示であって、本発明の範囲はこれら発明の実施の形態に限定されることはない。本発明の範囲は、特許請求の範囲の記載によって示され、さらに特許請求の範囲の記載と均等の意味および範囲内でのすべての変更を含むものである。

#### 【0089】

【発明の効果】本発明の炭素薄体および炭素薄体形成方法を用いることにより、特異な内部構造を有する炭素薄体を、低い基板加熱温度条件下で得ることができるので、基板にガラス基板を用いることができる。このため、本炭素薄体を、たとえば電界放出型電子源に用いた場合には、大面積の電界放出型電子源を容易に得ることができ、大面積のディスプレイ装置を安価に提供することが可能となる。また、その特異な内部構造のために、未知の分野での利用が期待される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 略網目状壁の炭素薄体の表面側を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した斜視図である(2万倍)。

【図2】 図1の炭素薄体の成長方向に平行な断面および表面側をSEM観察した斜視図である(5千倍)。

【図3】 略網目状壁の炭素薄体の模式的斜視図である。

【図4】 略網目状壁の炭素薄体への電流および電圧供給方法を示す図である。

【図5】 略網目状壁の炭素薄体の作製に用いた電子サイクロトロン共鳴プラズマCVD装置の概略構成図である。

【図6】 基板温度と、略網目状壁の炭素薄体の表面部の開口部数との関係を示す図である(基板位置:磁場中心から395mm)。

【図7】 基板温度と、略網目状壁の炭素薄体の表面部の開口部数との関係を示す図である(基板位置:磁場中心から240mm)。

【図8】 基板温度と、略網目状壁の炭素薄体の壁厚みとの関係を示す図である(基板位置:磁場中心から240mm)。

【図9】 基板バイアス電圧と、略網目状壁の炭素薄体の表面部の開口部数との関係を示す図である。

【図10】 基部に平坦膜状部分を有する略網目状壁の

炭素薄体の模式的斜視図である。

【図11】 反応ガス中の水素ガスの割合と、略網目状壁の炭素薄体の表面部の開口部数との関係を示す図である。

【図12】 電界増幅率およびエミッション電流のシミュレーションに用いた略網目状壁の炭素薄体のモデルの斜視図である。

【図13】 略網目状壁の炭素薄体の電界増幅率のシミュレーション結果を示す図である(比較例として、垂直カーボンナノチューブの電界増幅率のシミュレーション結果を併せて示す)。

【図14】 略網目状壁の炭素薄体のエミッション電流のシミュレーション結果を示す図である(比較例として、垂直カーボンナノチューブのエミッション電流のシミュレーション結果を併せて示す)。

【図15】 2極構造によるエミッション電流の測定装置の概略構成図である。

【図16】 略網目状壁の炭素薄体のエミッション電流と引き出し電圧の関係を示す図である。

【図17】 本発明の実施例である、略網目状壁の炭素薄体を用いた電界放出型電子源の第1例の断面構成図である。

【図18】 図17に示す略網目状壁の炭素薄体の部分断面斜視図である。

【図19】 本発明の実施例である、略網目状壁の炭素薄体を用いた電界放出型電子源の第2例を示す断面構成図である。

【図20】 図19に示す略網目状壁の炭素薄体の部分断面斜視図である。

【図21】 本発明の実施例である、略網目状壁の炭素薄体を用いた電界放出型電子源の第3例を示す断面構成図である。

【図22】 図21に示す略網目状壁の炭素薄体の部分断面斜視図である。

【図23】 本発明の実施例である、略網目状壁の炭素薄体を用いた電界放出型電子源の第4例を示す断面構成図である。

【図24】 図23に示す略網目状壁の炭素薄体の部分断面斜視図である。

【図25】 従来の垂直配向カーボンナノチューブの模式的斜視図である。

【図26】 電界増幅率およびエミッション電流のシミュレーションに用いた垂直配向カーボンナノチューブのモデルの斜視図である。

【図27】 垂直配向カーボンナノチューブへの電流および電圧供給方法を示す模式的断面図である。

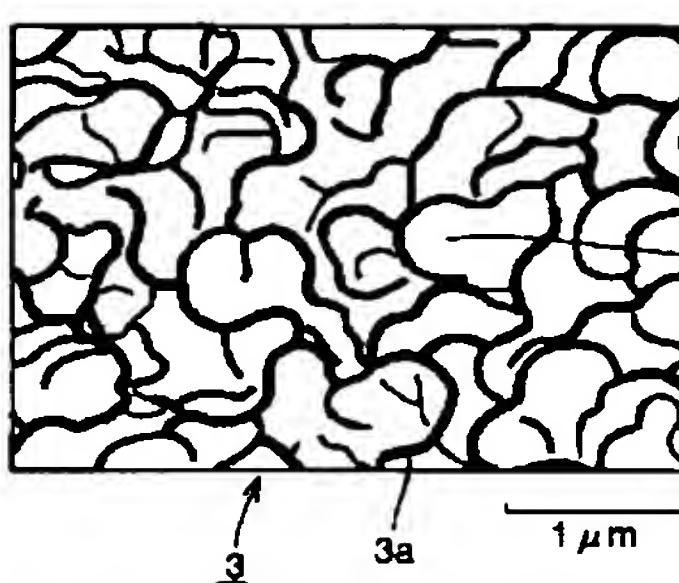
#### 【符号の説明】

- 1 基板、3 略網目状壁(曲線状の壁)、3a 略網目状壁の先端部、3b 略網目状壁の基部、3c 略網目状壁の表面部、4 開口部(空隙部)、5 略網目状壁

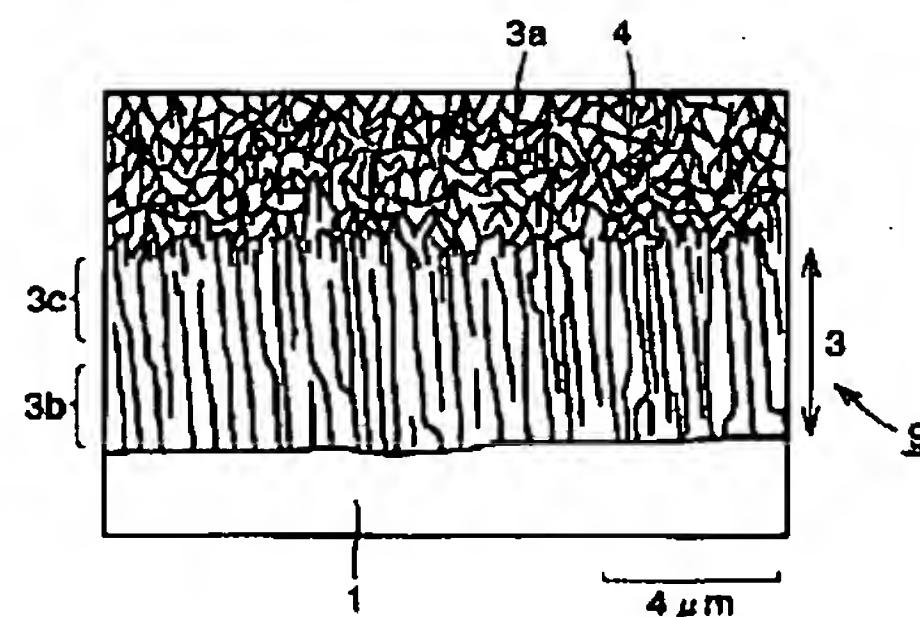
埋める炭素、9 炭素薄体、11 基板バイアス用電源、12 電磁石、13 真空排気装置、14 反応ガス源、15 プラズマ発生室、16 マイクロ波、17 マイクロ波発生装置、20 ガラス基板、21 ITO 膜、22 直流電源、23 絶縁膜、24 カソード引出し電極、25 引出し電極、26 引出し電極用電源、27 背面引出し電極、28 背面引出し電極用電源\*

\* 源、30 ヒータ用電源、36 電流・電圧源、37 真空チャンバ(成膜室)、38 基板ホルダー、39 基板加熱用ヒータ、a 実施例8におけるカソード(炭素薄体)端部、b カソード中央部、c カソードがカソード引出し電極と重なる部分、d シミュレーションモデルでの略綱目状壁の間隔、w 略綱目状壁の厚み、3s シミュレーションモデルでの略綱目状壁。

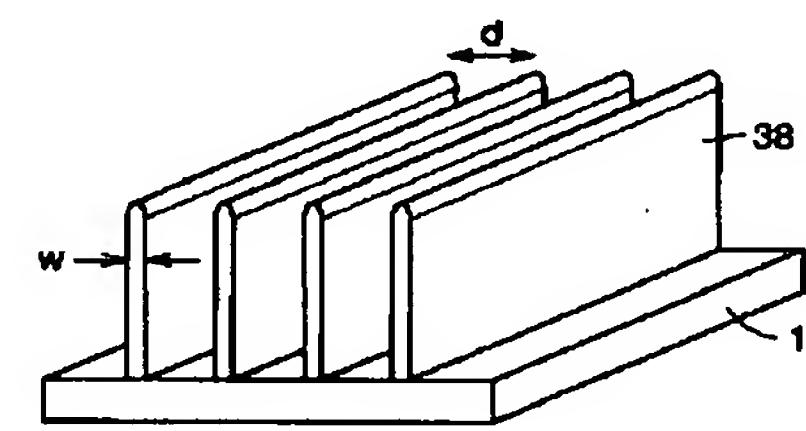
【図1】



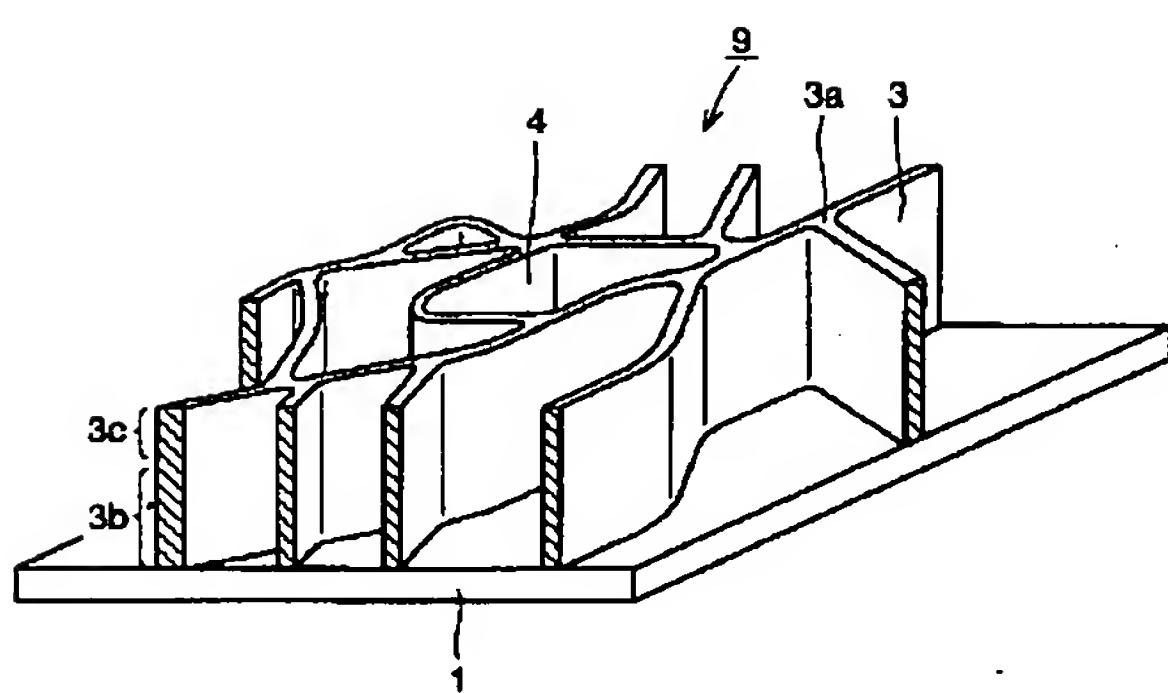
【図2】



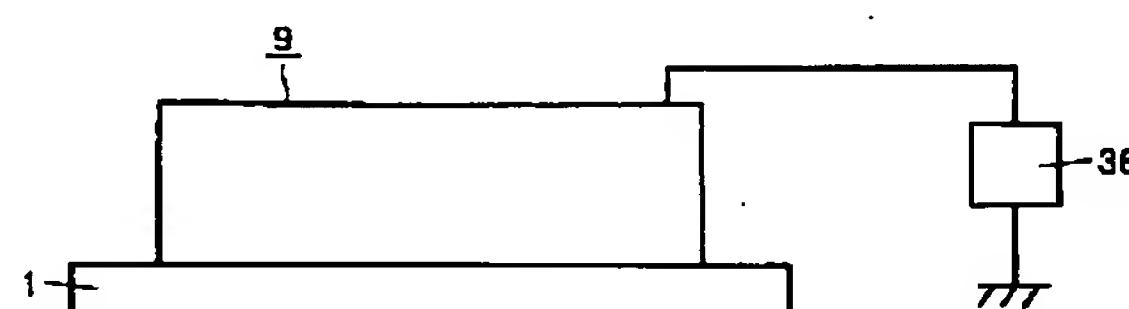
【図12】



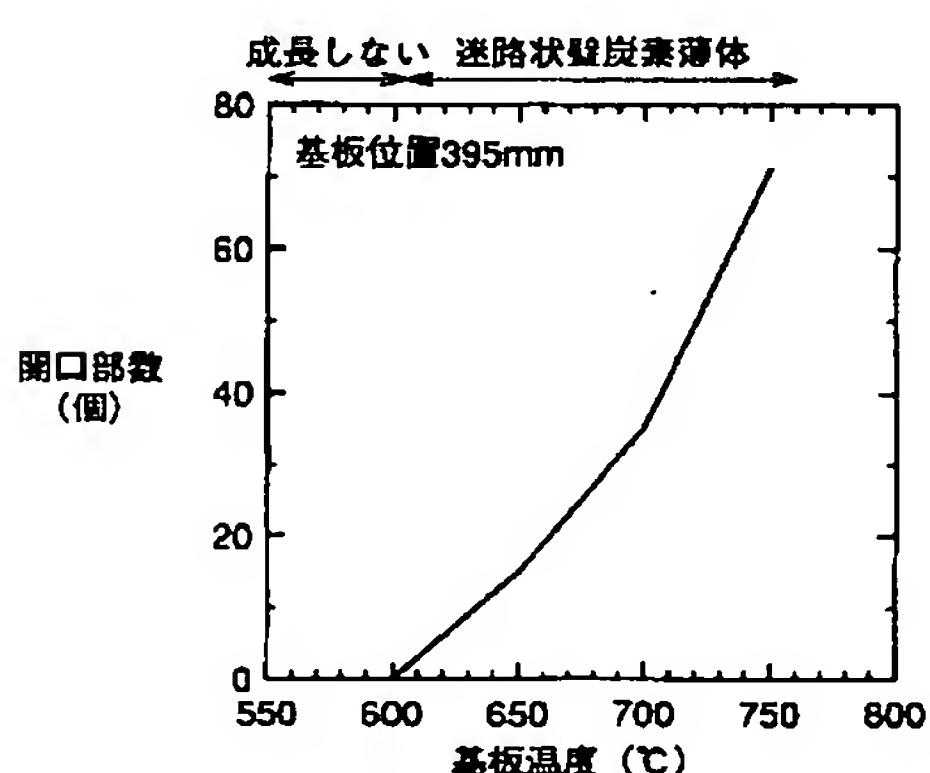
【図3】



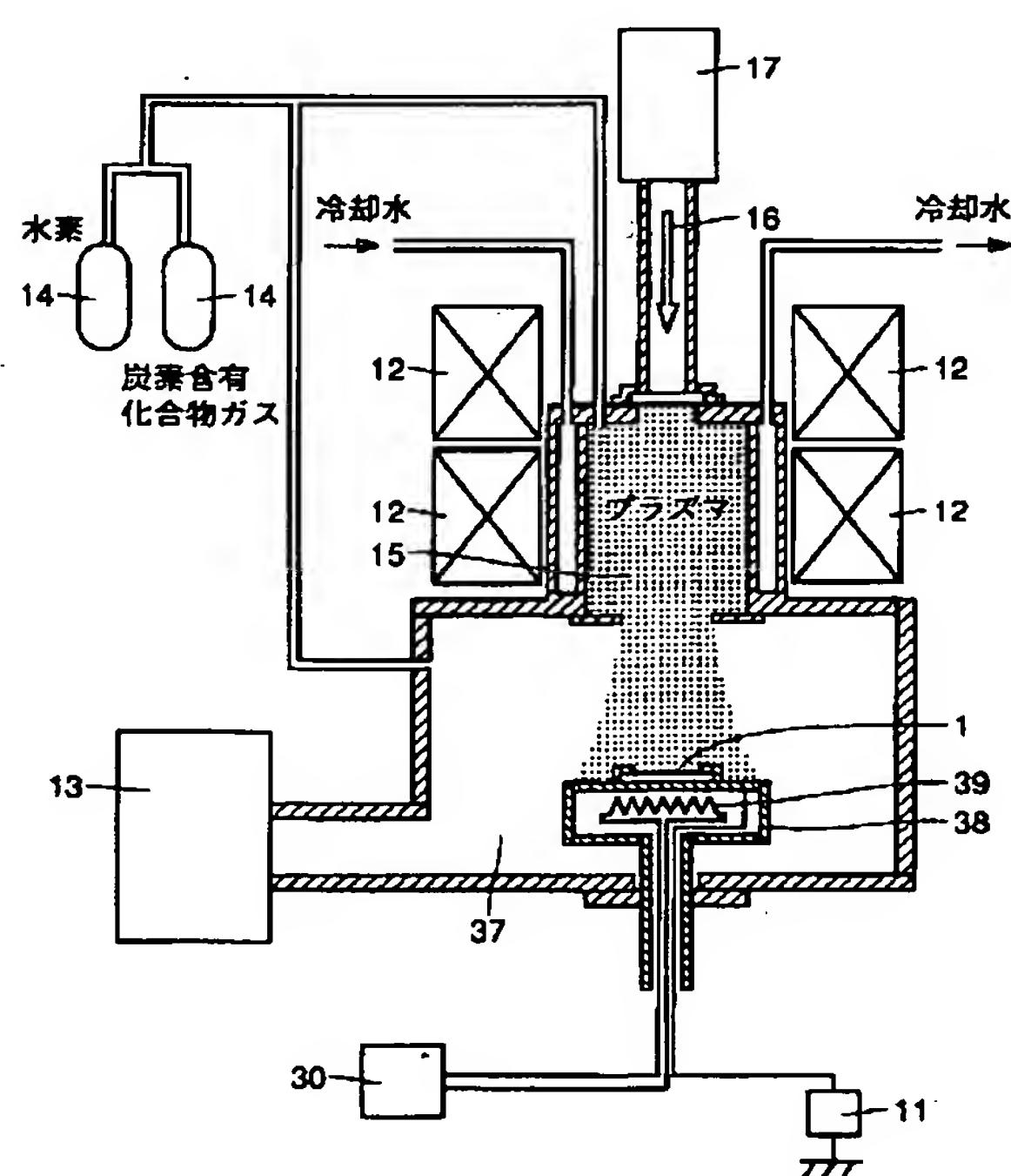
【図4】



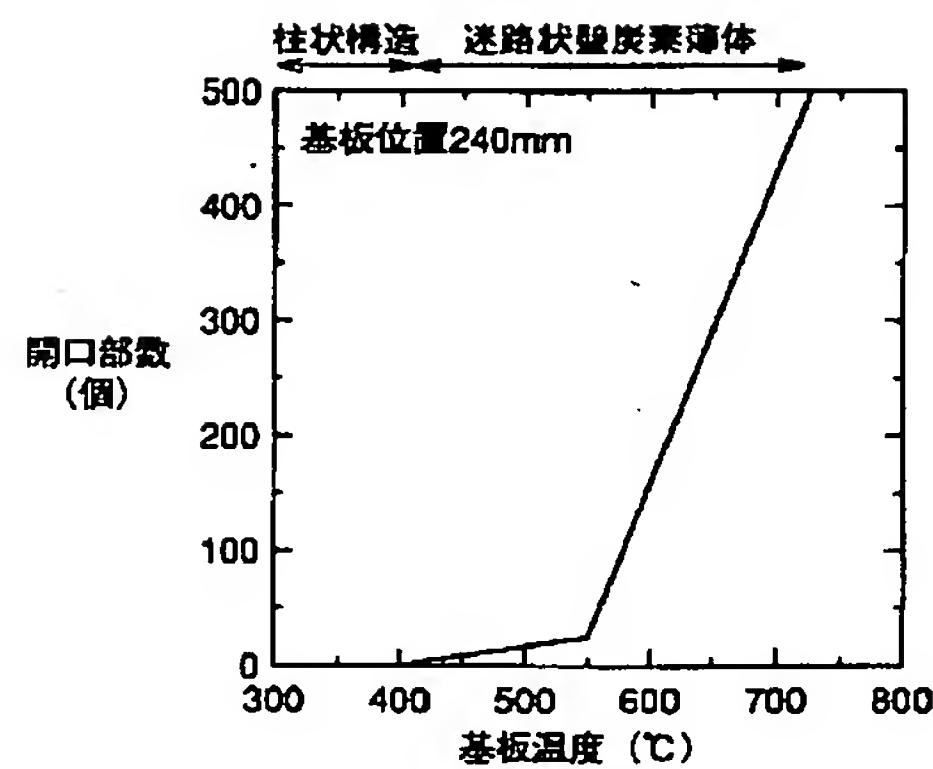
【図6】



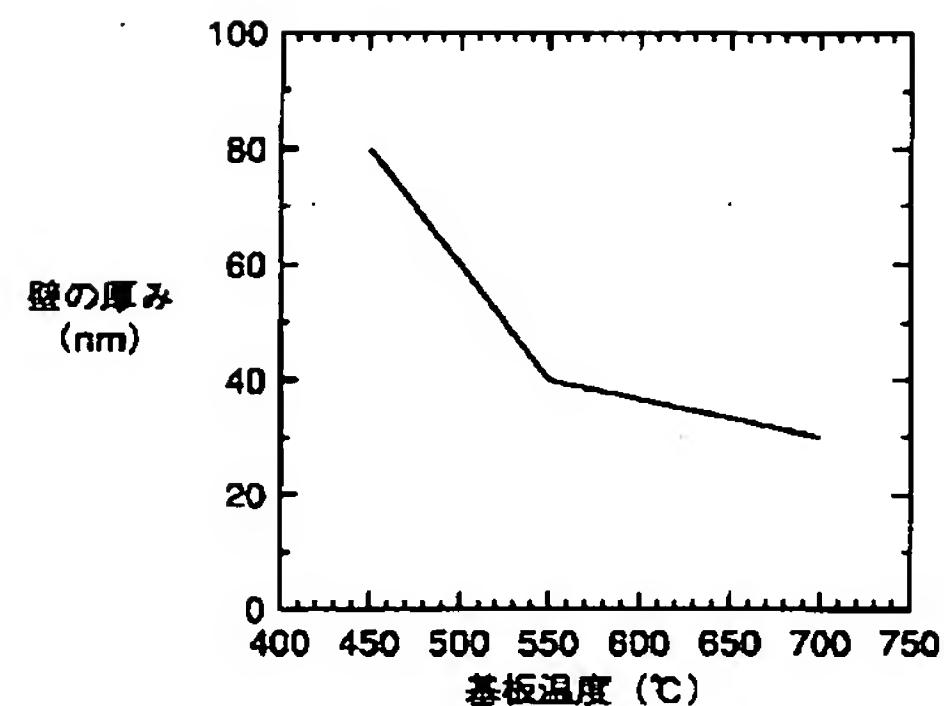
【図5】



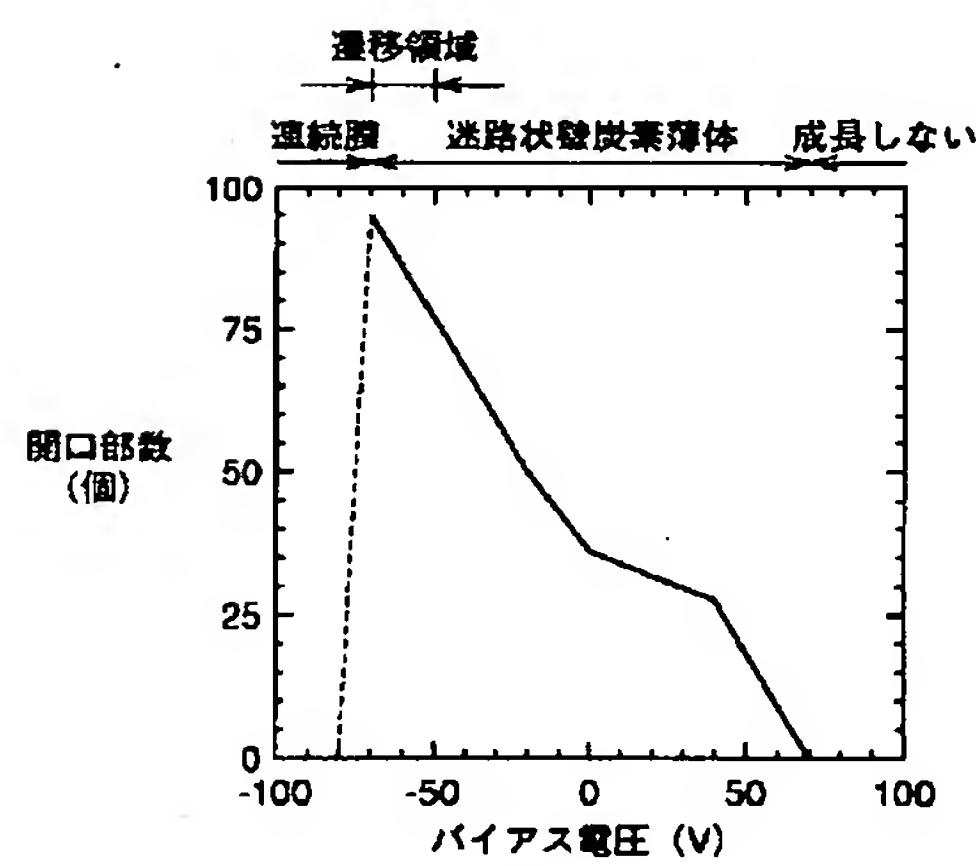
【図7】



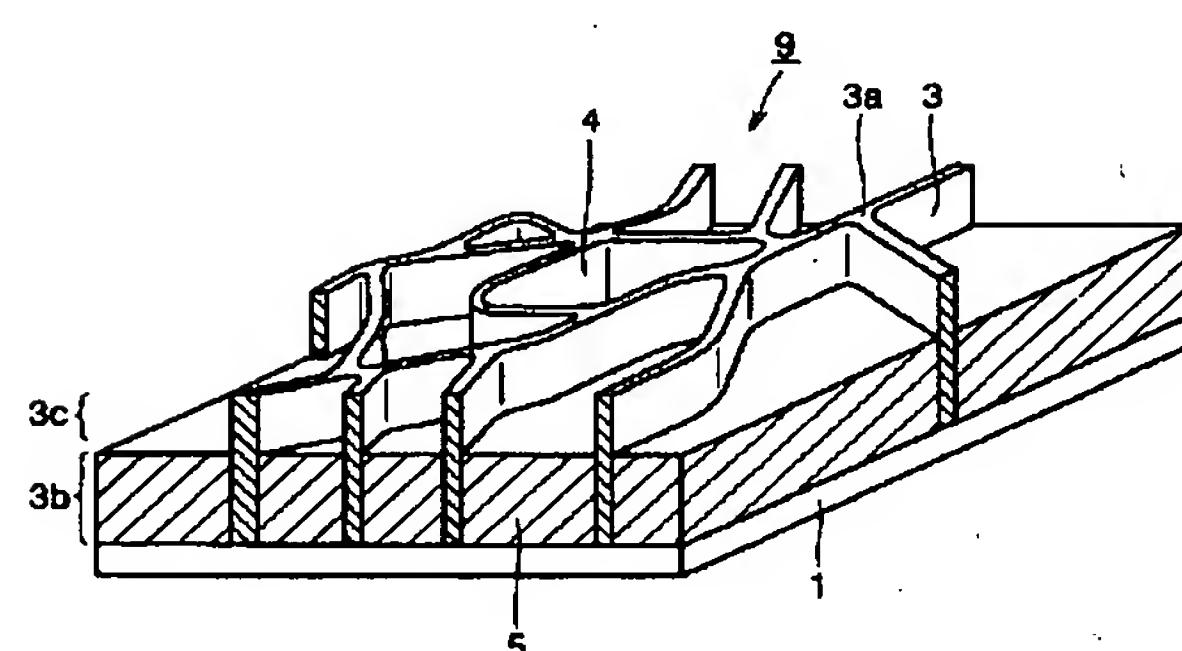
【図8】



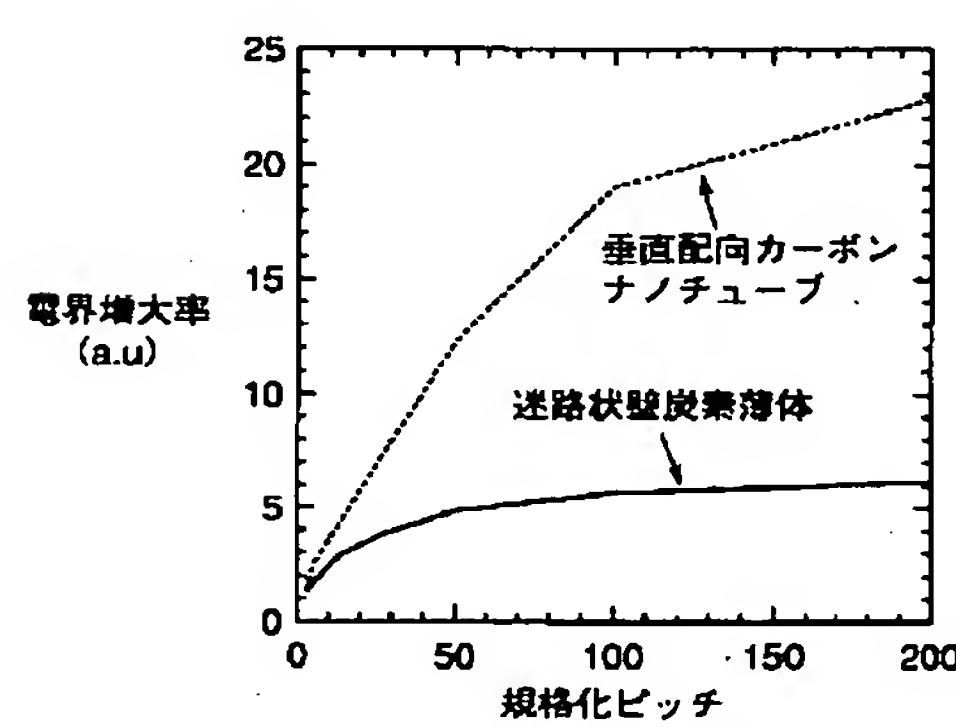
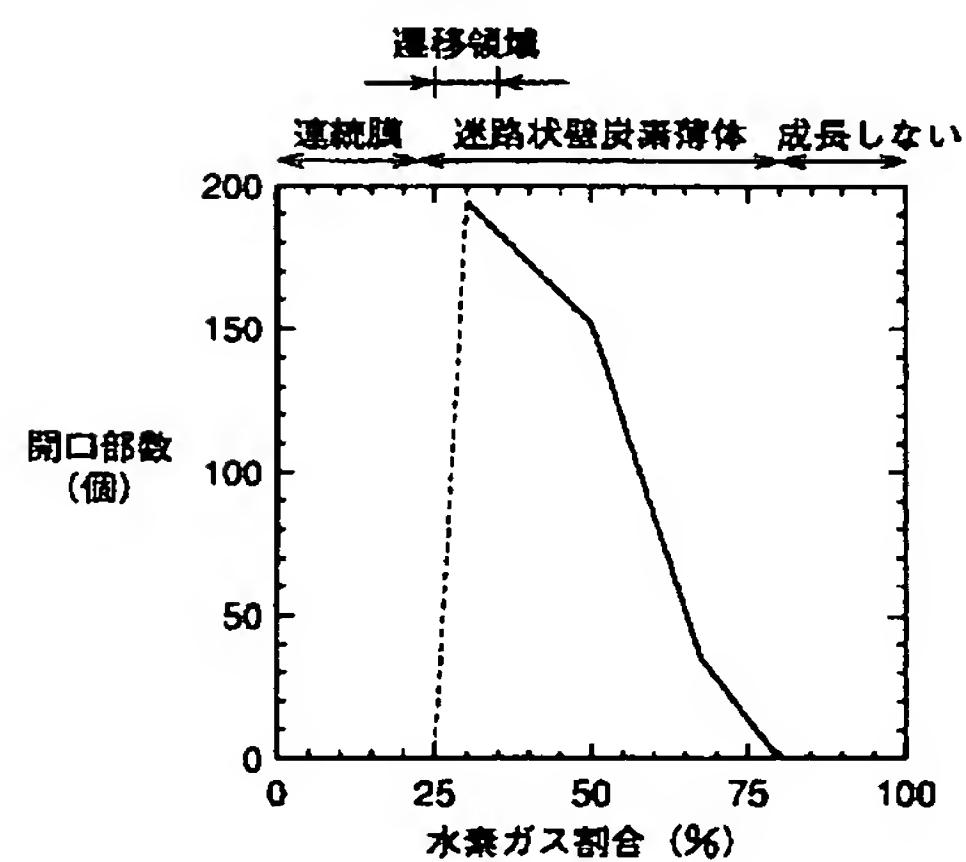
【図9】



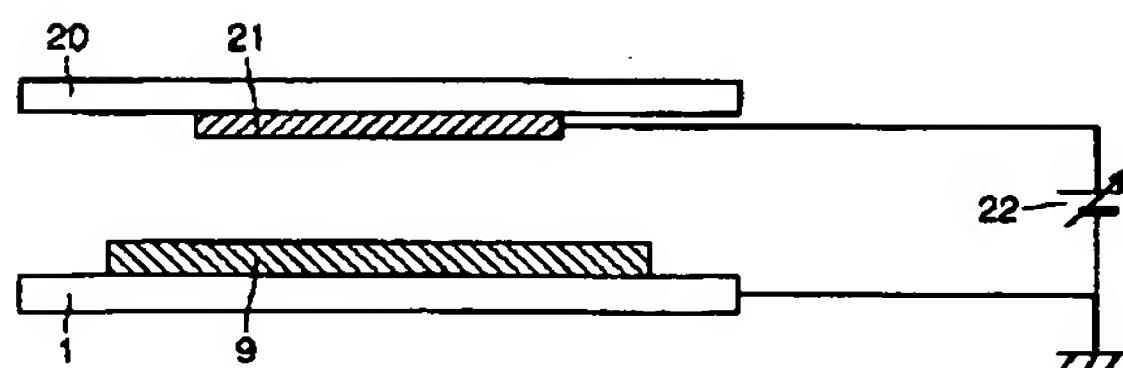
【図10】



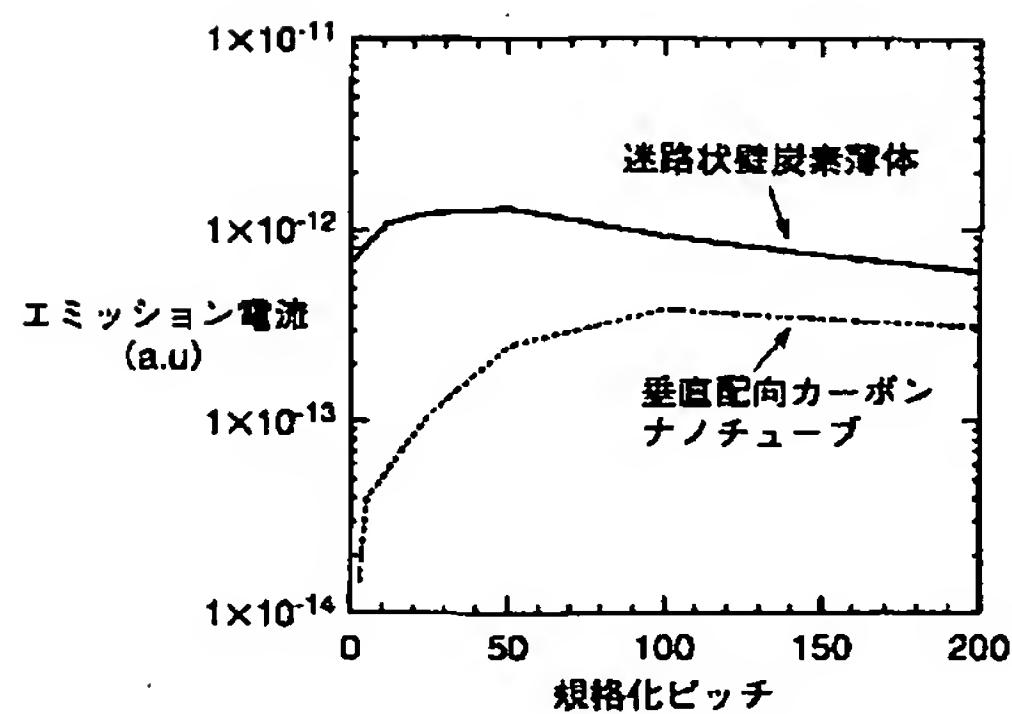
【図11】



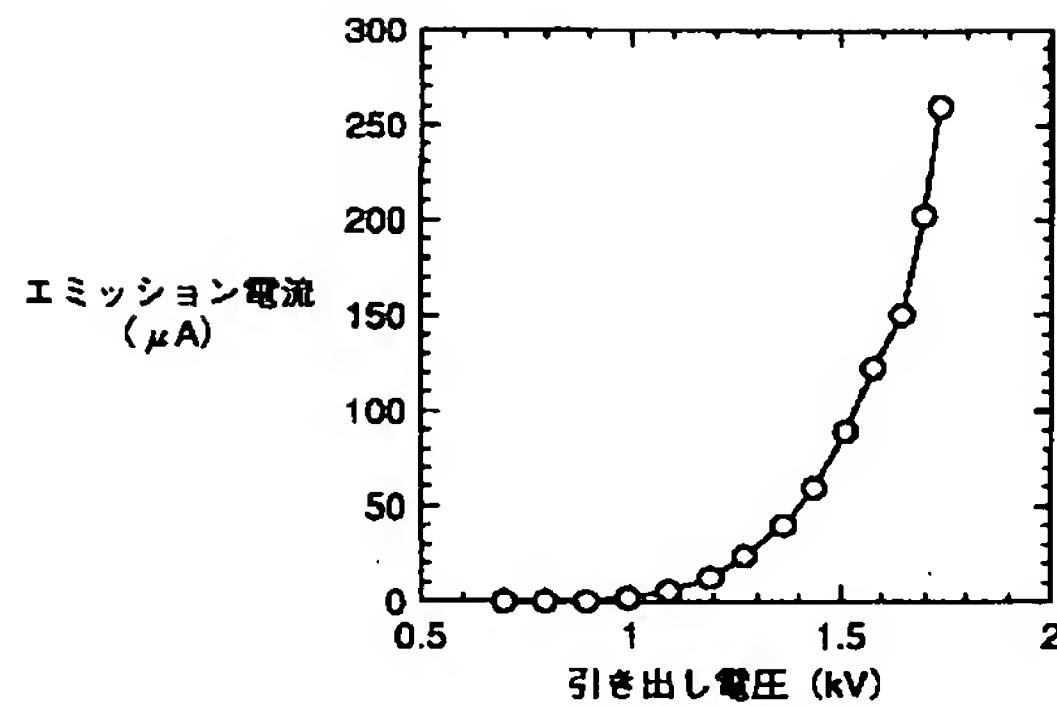
【図15】



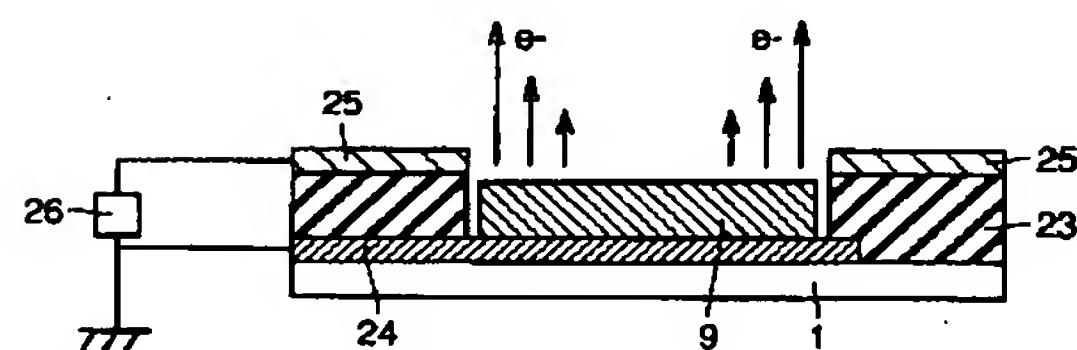
【図14】



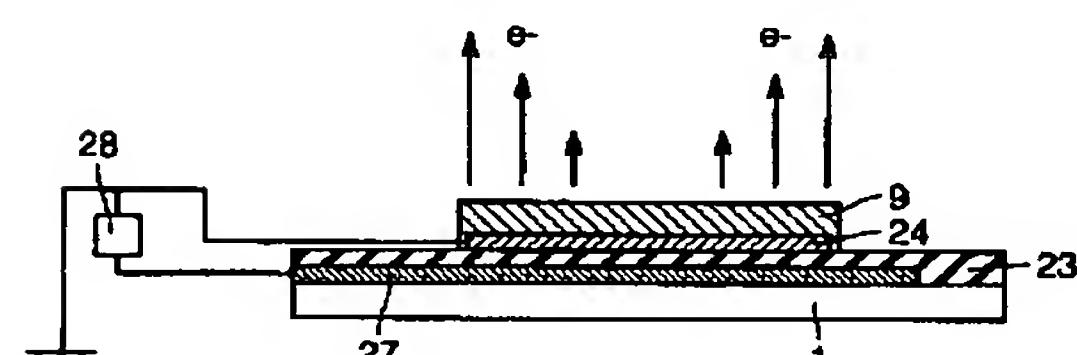
【図16】



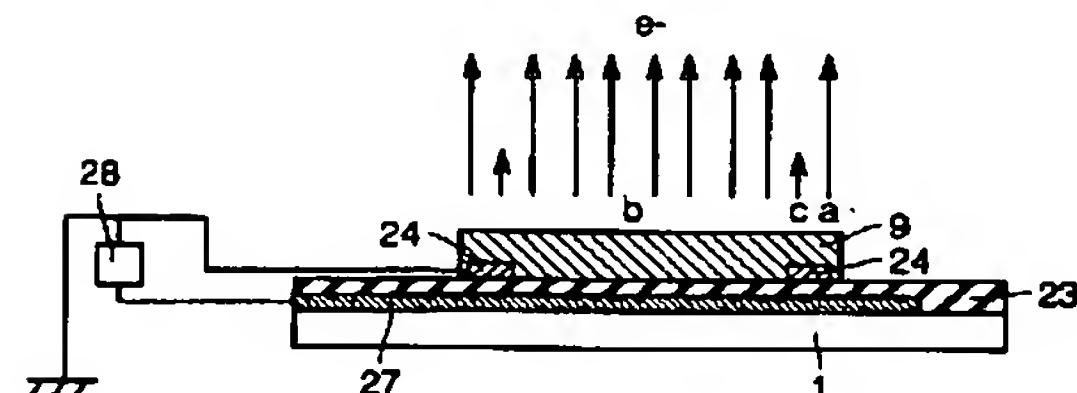
【図17】



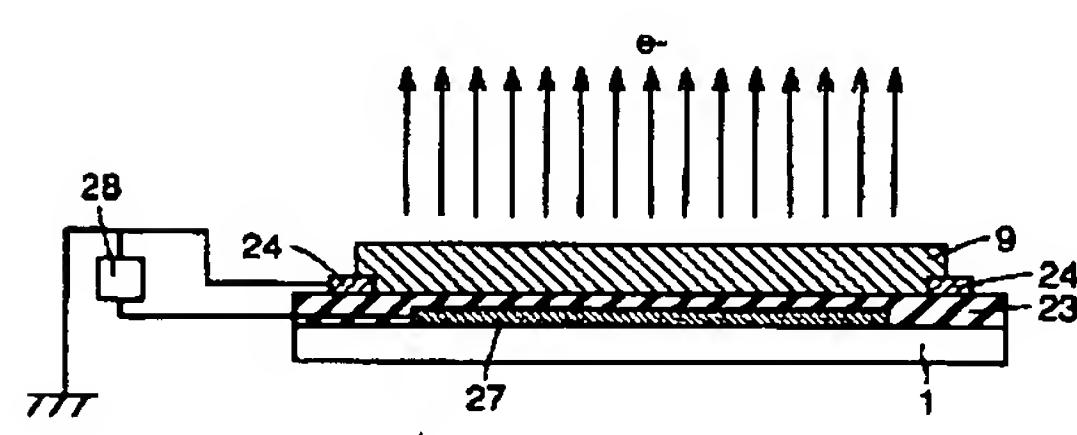
【図19】



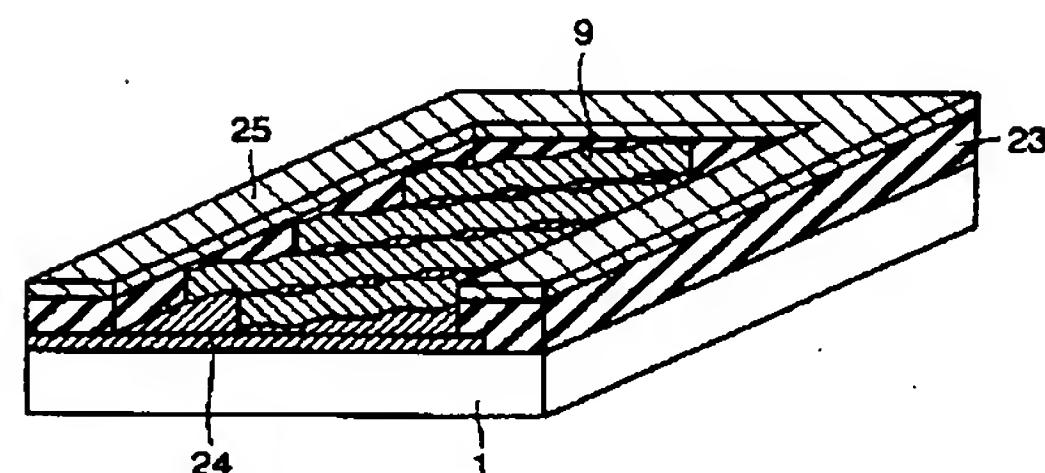
【図21】



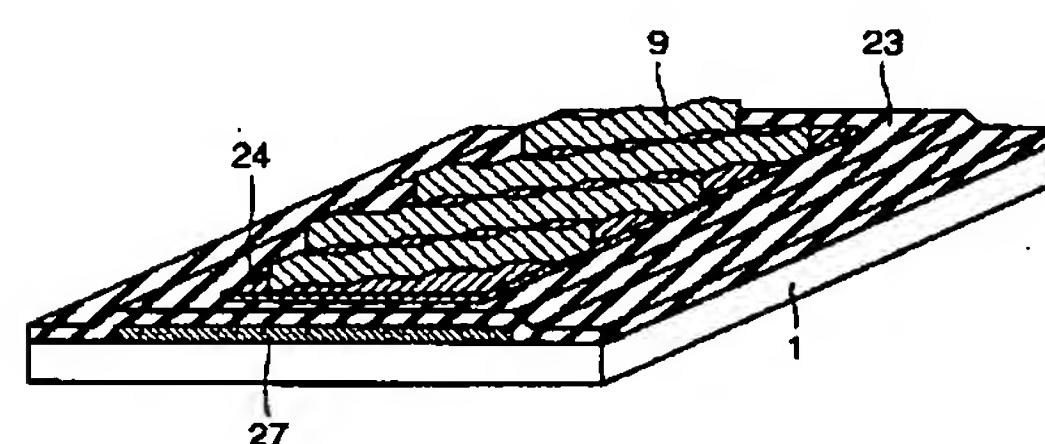
【図23】



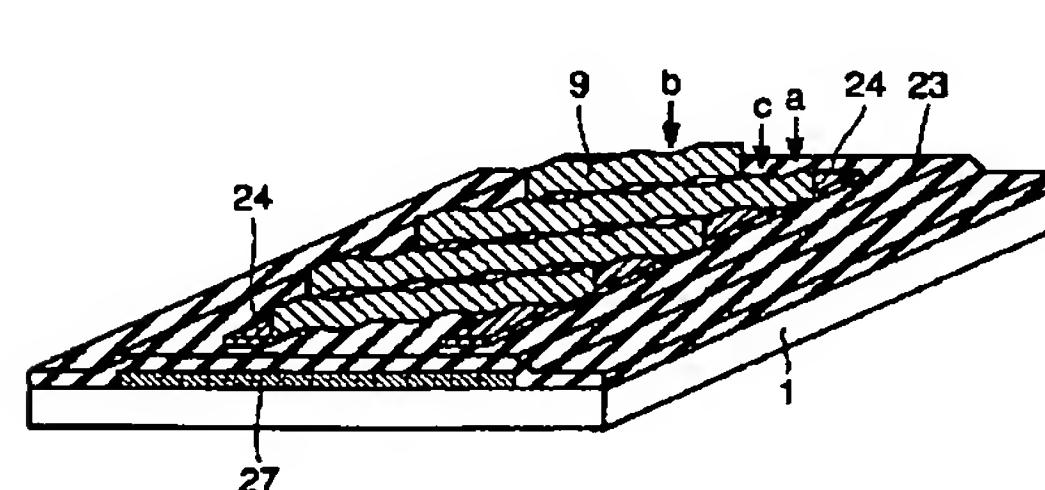
【図18】



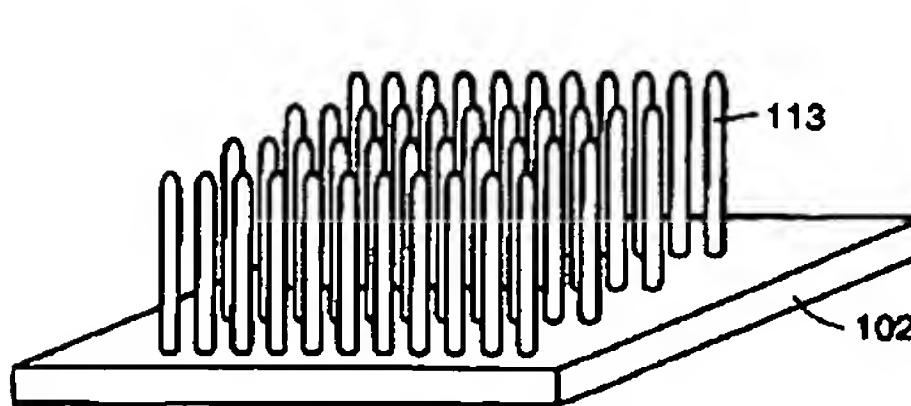
【図20】



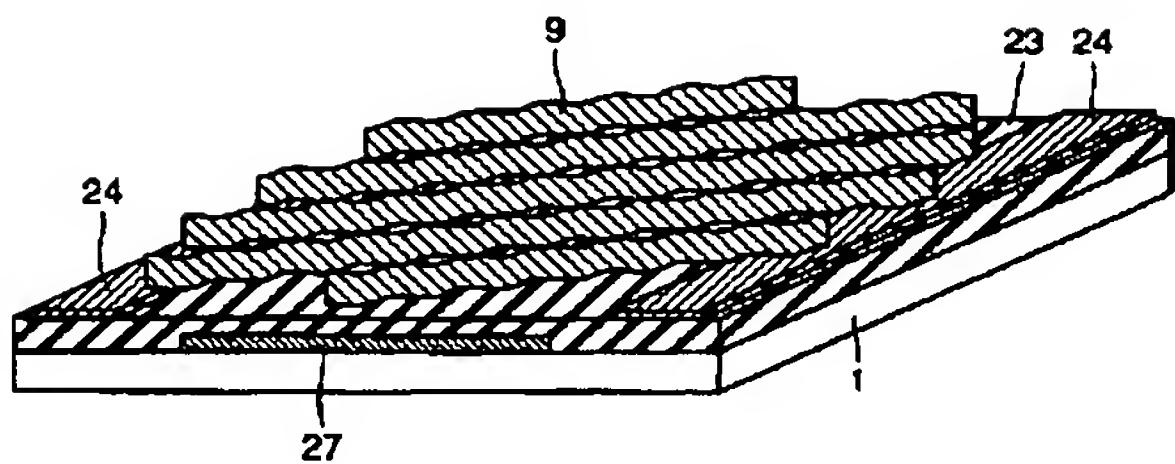
【図22】



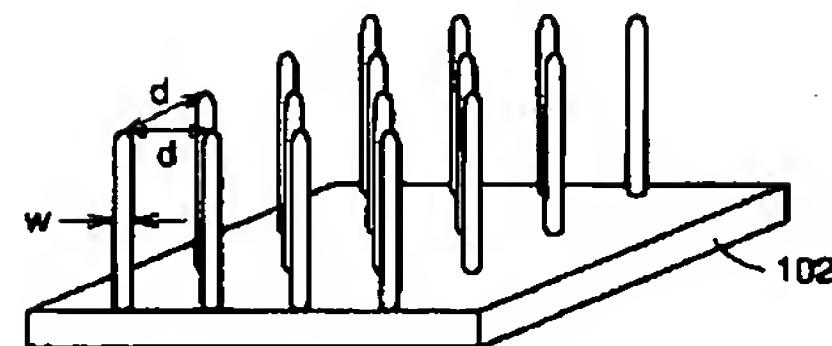
【図25】



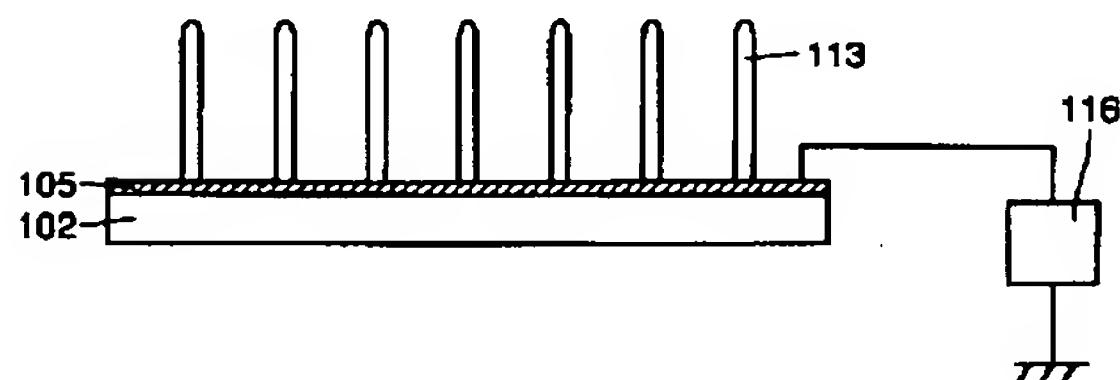
【図24】



【図26】



【図27】



## 【手続補正書】

【提出日】平成13年3月16日(2001.3.16)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項6

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【請求項6】前記曲線状の壁の平均厚さが100nm以下である、請求項1～5のいずれかに記載の炭素薄体。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0020】上記本発明の炭素薄体では、曲線状の壁の平均厚さが100nm以下であることが望ましい(請求項6)。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0021】曲線状の壁の平均厚さが100nmを超えると、電界放出型電子源に用いた場合の電界增幅率が低下し、また、電子放出箇所の密度も低下し、したがって、放出電流が低下する。また、上記平均厚さを50nm以下とすると、電界增幅率が増大し、電子放出箇所の密度も十分高いので、より望ましくは50nm以下とする。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0079】図16によれば、直流電源によりITO膜に電圧を印加すると約0.8kVから炭素薄体から電子放出が生じ、引出し電圧の増加とともに放出電流は急激に増大する。引出し電圧が約1.7kVのとき、250μAを超える高いエミッション電流が得られる。この電圧電流特性(VI特性)をF-N(Fowler-Nordheim)プロットするとほぼ直線にのることから、この略網目状壁の炭素薄体からの電子放出が電界放出であることが確認された。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup> 識別記号  
H 01 J 29/04

F I  
H 01 J 1/30 テーマコード(参考)  
F

(72) 発明者 開 政明  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

F ターム(参考) 4G046 CA01 CA02 CB03 CB09 CC06  
4G059 AA08 AB09 AC30 EA11 EB01  
4K030 AA10 AA17 BA27 CA17 FA02  
JA01 JA06  
5C031 DD17